

Reaktive Cu-Fe-Al-Mn-Oxidkeramiken für die Sauerstoffseparation aus der Luft

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alexander Tasch
aus Küllstedt

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps
Prof. Dr. rer. nat. Jörg Töpfer
Prof. Dr. rer. nat. Michael Stelter

Tag der Disputation: 22.11.2019

Danksagung

In erster Linie gehört mein aufrichtiger Dank Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps. Er stand als Initiator und fachlicher Betreuer der vorliegenden Arbeit und allen sich hierin ergebenden Fragestellungen stets aufgeschlossen und diskussionsfreudig gegenüber. Diese positive Diskussionsbereitschaft bestand auch über seine Zeit an der Universität hinaus, was ich Herrn Prof. Kaps sehr hoch anrechne und mich hierfür nochmals ganz herzlich bedanke. Ein weiterer Dank gilt allen Kollegen der Professur Bauchemie und Polymere Werkstoffe, die mir immer zur Seite standen und auf deren Rat sowie anregende Gespräche ich stets setzen durfte.

Um die Laborergebnisse im Rahmen eines Industrieforschungsprojekts in eine Demonstrationsanlage zu überführen, fand ich große Unterstützung durch die Firma Reinhard Wolf Metallverarbeitung. Daher möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Herrn Reinhard Wolf für sein in mich gesetztes Vertrauen herzlichst bedanken.

Zu guter Letzt bin ich natürlich meiner Familie und meinen Freunden dankbar, die mir nicht nur die strukturellen Gegebenheiten für die erfolgreiche Erstellung der Arbeit ermöglichten, sondern auch den nötigen Halt gaben und die erforderliche Motivation immer wieder befeuerten.

Die Erstellung der vorliegenden Arbeit wurde zum einen maßgeblich durch ein Promotionsstipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) unter der Förderkennziffer 20013/252 und zum anderen durch ein Promotionsabschlussstipendium der Bauhaus-Universität Weimar finanziell unterstützt. Hierfür danke ich den Geldgebern.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Stand der Technik | 5 |
| 2.1 | Einsatzgebiete der Gase Sauerstoff und Stickstoff/Inertgas | 5 |
| 2.2 | Etablierte Technologien zur Luftzerlegung | 7 |
| 2.3 | Entwicklungsrichtungen zur Sauerstoffseparation mit Oxidkeramiken beziehungsweise Oxiden | 10 |
| 3 | Ausgangssituation und Grundlagen | 13 |
| 3.1 | Vorbemerkungen | 13 |
| 3.2 | Ziel dieser Arbeit | 13 |
| 3.3 | Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken | 14 |
| 3.4 | Vorarbeiten im System Cu-Fe-O | 15 |
| 3.5 | Wahl weiterer Oxidsysteme | 16 |
| 4 | Vorgehensweise und Methoden | 19 |
| 4.1 | Durchzuführende Präparationen und Eignungsuntersuchungen | 19 |
| 4.2 | Probenherstellung und -behandlung | 20 |
| 4.3 | Material- und Reaktionscharakterisierung | 21 |
| 5 | Das System Cu-Fe-O als Mustersystem | 27 |
| 5.1 | Präparation und Reaktionen zur Sauerstoffseparation | 27 |
| 5.2 | Untersuchung der Reaktionsabfolge im System Cu-Fe-O | 34 |
| 5.2.1 | Einzelphasen Tenorit und Kupfer-Eisen-Spinell | 35 |
| 5.2.2 | Zweiphasenkeramik Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit | 40 |
| 5.2.3 | Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Reaktionen an Kontaktflächen der Einzelphasen | 42 |
| 5.3 | Abgeleitete Vorstellungen zu den Reaktionsabläufen | 50 |
| 6 | Vergleich mit den Systemen Cu-Al-O und Cu-Mn-O | 55 |
| 6.1 | Das System Cu-Al-O | 55 |
| 6.2 | Das System Cu-Mn-O | 63 |
| 7 | Eigenschaften von Mischsystemen hinsichtlich der Sauerstoffseparation | 71 |
| 7.1 | Untersuchte Zusammensetzungen der Mischsysteme | 71 |
| 7.2 | Das Mischsystem Cu-Fe-Al-O | 72 |
| 7.3 | Das Mischsystem Cu-Mn-Al-O | 75 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 7.4 | Das Mischsystem Cu-Mn-Fe-O | 78 |
| 7.5 | Zusammenfassung der Ergebnisse der Mischsysteme | 81 |
| 8 | Ergänzende Materialeigenschaften im Hinblick auf technische Anwendungen | 83 |
| 8.1 | Prozessbeeinflussende Stoff- und Reaktionsparameter | 83 |
| 8.1.1 | Spezifische Wärmekapazität | 83 |
| 8.1.2 | Reaktionswärme der Be- und Entladereaktionen | 85 |
| 8.1.3 | Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom Sauerstoffpartialdruck | 86 |
| 8.1.4 | Geschwindigkeiten der Ent- und Beladereaktionen | 87 |
| 8.2 | Beständigkeit der Reaktiven Oxidkeramiken im zyklischen Prozess | 90 |
| 8.2.1 | Mehrzyklenstabilität | 91 |
| 8.2.2 | Einfluss möglicher korrosiver Gase | 93 |
| 9 | Zusammenfassung und Ausblick | 95 |
| | Literaturverzeichnis | 101 |
| | Anhang | 111 |
| A.1 | Messtechnik | 111 |
| A.2 | Ergänzende Abbildungen und Tabellen | 113 |

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

| Kürzel | Bedeutung |
|--------------------------------|---|
| BSCF5582 | $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ |
| CAR | Ceramic Autothermal Recovery |
| CLC | Chemical Looping Combustion |
| CLOU | Chemical Looping with Oxygen Uncoupling |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry (Differenzkalorimetrie) |
| dTG | Differential-Thermogravimetrie |
| EDX | Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Energiedispersive Mikroanalyse) |
| ESEM | Environmental Scanning Electron Microscope |
| XO | Metall(II)-oxid allgemein |
| XZ ₂ O ₂ | Delafossit allgemein |
| XZ ₂ O ₄ | Spinell allgemein |
| OSM | Oxygen Storage Material |
| PSA | Pressure Swing Adsorption |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| ROK | Reaktive Oxidkeramik |
| STA | Simultane Thermoanalyse |
| TG | Thermogravimetrie |
| XRD | X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie) |

Formelzeichen

| Zeichen | Bedeutung | Einheit |
|-------------------------|---|--|
| c_{O_2} | Sauerstoffkonzentration | Vol.-% |
| c_p | spezifische Wärmekapazität (bei konstantem Druck) | $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| $\Delta_R H$ | Reaktionsenthalpie | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| Δm | Masseänderung $\Delta m = \frac{m-m_0}{m_0} \cdot 100 \%$ | % |
| Δm_{ges} | gesamte Masseänderung | % |
| Δm_{th} | theoretische Masseänderung | % |
| ΔT | Temperaturänderung | K |
| e^- | Elektron | - |
| m | Masse | g |
| m_0 | Ausgangsmasse | g |

| | | |
|--|---|---|
| n | Stoffmenge | mol |
| p_{O_2} | Sauerstoffpartialdruck | bar |
| Q | Wärme | J |
| \dot{Q} | Wärmestrom | W |
| T | Temperatur | °C |
| T_{a} | Analysetemperatur | °C |
| T_{b} | Beladetemperatur | °C |
| T_{e} | Entladetemperatur | °C |
| $T_{\text{Präp}}$ | Präparationstemperatur | °C |
| T_{Pk} | Peak-Temperatur | °C |
| t | Zeit | s |
| V_{n,O_2} | O ₂ -Norm-Volumen (DIN 1945 - techn. Normzust.: $p_{\text{n}} = 1,0 \text{ bar}$; $T_{\text{n}} = 293,15 \text{ K}$) | l |
| $\dot{V}_{\text{n},\text{O}_2,\text{spez.}}$ | spezifischer O ₂ -Norm-Volumenstrom | $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| y | Entladegrad: Angabe über Sauerstoffentladezustand und Phasenbestand der Mehrphasenkeramik; $y = 1$: vollständig entladen, Delafossit XZO_2 ; $y = 0$: vollständig beladen, Spinell XZ_2O_4 und Metall(II)-oxid XO | - |

Reaktive Oxidkeramiken

| Kürzel | System | Ladungszustand | |
|--------|------------|------------------|------------------|
| | | beladen | entladen |
| CF | Cu-Fe-O | CF _b | CF _e |
| CA | Cu-Al-O | CA _b | CA _e |
| CM | Cu-Mn-O | CM _b | CM _e |
| CFA | Cu-Fe-Al-O | CFA _b | CFA _e |
| CMA | Cu-Mn-Al-O | CMA _b | CMA _e |
| CMF | Cu-Mn-Fe-O | CMF _b | CMF _e |

1 Einleitung

Die Gase Sauerstoff und Stickstoff werden für eine Vielzahl an technischen, industriellen, biologischen und medizinischen Einsatzzwecken benötigt. So liegen Anwendungsgebiete dieser Gase neben der klassischen metallverarbeitenden und der chemischen Industrie bei Sauerstoff vor allem in der Medizin, Verbrennungs- und Kläranlagenoptimierung sowie der Fischzucht und bei Stickstoff als Schutz- beziehungsweise Inertgas in der Kunststoffindustrie, der Luft- und Raumfahrt sowie dem Brandschutz.

Die Bereitstellung der Gase Sauerstoff und Stickstoff wird nahezu ausschließlich durch die Abtrennung aus der Umgebungsluft realisiert, welche aus ca. 78 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff und 1 Vol.-% Spurengasen (Ar, CO₂, Ne, He, ...) besteht. Am Markt etablierte Verfahren der Luftzerlegung sind das LINDE-, das PSA- (pressure swing adsorption) oder verschiedene Membran-Verfahren. Mithilfe dieser Luftzerlegungsverfahren werden die benötigten Gase entweder direkt vor Ort beim Verbraucher erzeugt oder zentral in großen Anlagen hergestellt und anschließend zum Verbraucher geliefert.

Welches Verfahren für die Abtrennung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Umgebungsluft Verwendung findet, wird durch den Einsatzzweck der Gase bestimmt. Die kryogene Luftzerlegung nach LINDE findet beispielsweise Anwendung zur Sauerstoffversorgung von Stahlwerken mit enormen Mengen an Sauerstoff von bis zu mehreren tausend Tonnen pro Tag über direkt angeschlossene Pipelines. Andererseits werden durch dieses Verfahren aber auch die kleinsten Verbraucher, wie z.B. Versuchslabore in Form von Transportgasen über Flaschen oder Tanks versorgt. Das PSA- und die Membran-Verfahren werden vorrangig für die Vor-Ort-Erzeugung von zumeist wenigen Kubikmetern pro Stunde der benötigten Gase eingesetzt, da sie eine schnelle, unabhängige und bedarfsgerechte Versorgung garantieren.

Die Versorgung mit Transportgasen aus zentralen kryogenen Luftzerlegungsanlagen ermöglicht die Bereitstellung von Gasen mit Reinheiten von nahezu 100 Vol.-%, während dezentrale PSA- oder Membran-Anlagen hauptsächlich Einsatz in der Bereitstellung von weniger reinen Gasen (meist ca. 96 Vol.-%) finden, da höhere Reinheiten die Produktionskosten überproportional ansteigen lassen.

Somit ergibt sich für kleinere Verbraucher mit hohen Ansprüchen an die Reinheit des benötigten Sauerstoffs beziehungsweise Stickstoffs nur die Möglichkeit, die Gase als Transportgase zentraler Gaseversorger zu beziehen und sich somit in eine Abhängigkeit zu diesen zu begeben.

Daher werden seit vielen Jahren Versuche unternommen, neue Wege der Luftzerlegung zu erschließen. Eine sehr vielversprechende Möglichkeit stellt die Verwendung oxidkeramischer sauerstoffleitender oder -speichernder Materialien dar, welche in einem Hochtemperaturprozess Sauerstoff aufnehmen und wieder abgeben können. Dies auszunutzen, gibt es zwei Wege. Zum einen als keramische Membranen, welche aufgrund einer Sauerstoffpartialdruckdifferenz

zwischen der einen und der anderen Seite kontinuierlich Sauerstoffionen durch sich hindurch diffundieren lassen und zum anderen die Verwendung regenerativer Schüttungen, welche diskontinuierlich mit Sauerstoff beladen und anschließend wieder entladen werden können.

Durch die Verwendung von keramischen Membranen zur Sauerstoffabtrennung kann sehr reiner Sauerstoff erzeugt werden. Die Erzeugung von Stickstoff beziehungsweise sauerstofffreiem Inertgas ist allerdings nicht möglich. Dem gegenüber ist durch die Verwendung eines regenerativ arbeitenden Systems die Möglichkeit einer im Idealfall vollständigen Sauerstoffabtrennung gegeben, wodurch sehr reiner Sauerstoff und sauerstofffreies Inertgas (98,8 Vol.-% N_2 + Rest Edel- und Spurengase) erzeugt werden können. Aufgrund der Möglichkeit der Sauerstoff- sowie der Stickstoff- beziehungsweise Inertgas-Produktion eröffnet sich durch die Verwendung solcher regenerativen oxidkeramischen Systeme ein sehr großes Anwendungsfeld und damit enormes Marktpotential.

Für die wirtschaftliche Realisierung solch einer Variante der Sauerstoffseparation ist es allerdings notwendig, ein keramisches Material einzusetzen, welches neben einer großen Sauerstoffspeicherkapazität ($m_{O_2}/m_{Keramik}$) über möglichst geringe Prozesstemperaturen, kurze Be- und Entladezeiten sowie eine hohe Langlebigkeit und Korrosionsbeständigkeit verfügt. Bisherige Untersuchungen befassten sich vorrangig mit der Verwendung von Perowskitkeramiken für die regenerative Sauerstoffseparation. Diese Keramiken besitzen die Eigenschaft, Sauerstoff durch Veränderung ihrer Sauerstoffstöchiometrie bei gleichzeitigem Erhalt ihrer Struktur in ihr Kristallgitter einzubauen und wieder abzugeben. Hierbei kann allerdings nur die Phasenbreite der Verbindungen ausgenutzt werden, was die Sauerstoffspeicherkapazität dieser Materialien auf ungefähr 2 % limitiert.

Ein alternativer Ansatz ist die Verwendung „Reaktiver Oxidkeramiken“, welche durch chemische Reaktionen zwischen Festphasen Sauerstoff aufnehmen und wieder abgeben können. Hierdurch ergeben sich Sauerstoffspeicherkapazitäten von über 5 %, welche von keinem anderen bisher verwendeten keramischen Sauerstoffspeichermaterial erreicht werden. Der grundlegende Nachweis der Funktionalität wurde hierzu im Rahmen der Diplomarbeit „Kupfer-Eisen-Oxidkeramiken als reaktives Sauerstoffspeichermaterial“ [1] erbracht. Darauf aufbauend wird in dieser Arbeit das System Cu-Fe-O als Mustersystem herangezogen. Dabei befasst sich das Kapitel 5 zunächst mit der Untersuchung einfacher Präparationsmöglichkeiten des Mustersystems im entladenen und beladenen Zustand sowie der ablaufenden Belade- und Entladereaktionen. Die Funktionalität der Sauerstoffseparation wird maßgeblich durch die Entladung bestimmt, da sie als endotherme Reaktion unter Energieaufwendung erzwungen werden muss. Daher wird anschließend tiefergehend untersucht, wie die Entladereaktionen ablaufen und welche Vorgänge an den Grenzflächen der Oxidkeramiken stattfinden. Dies könnte es ermöglichen, Optimierungen der Oxid-Systeme vorzunehmen. Vom Mustersystem ausgehend, wird im Kapitel 6 die Zusammensetzung der Reaktiven Oxidkeramiken auf die Systeme Kupfer-Aluminium-Sauerstoff (Cu-Al-O) und Kupfer-Mangan-Sauerstoff (Cu-Mn-O) ausgeweitet. Zu untersuchen, inwieweit sich gewisse Vorteile der einzelnen Hauptsysteme kombinieren beziehungsweise Nachteile eliminieren lassen, befasst sich das Kapitel 7 mit verschiedenen Mischsystemen aus den drei Hauptsystemen. Abschließend wird im Kapitel 8 mit der Charakterisierung und

Untersuchung ergänzender Materialeigenschaften ein Blick in Richtung Praxisanwendung der Reaktiven Oxidkeramiken gewagt.

Durch die Entwicklung und den Einsatz innovativer Reaktiver Oxidkeramiken steht am Ende dieser Arbeit möglicherweise eine neue Materialgruppe für ein technologisch sowie wirtschaftlich sehr vielversprechendes Hochtemperaturverfahren zur Sauerstoffseparation aus Luft und anderen sauerstoffhaltigen Gasgemischen.

2 Stand der Technik

2.1 Einsatzgebiete der Gase Sauerstoff und Stickstoff/Inertgas

Dieser Abschnitt soll einen Einblick in die Vielfältigkeit aktueller und möglicher Anwendungen der Gase Sauerstoff und Stickstoff beziehungsweise Inertgas sowie der Anlagen zu deren Herstellung und Sauerstoffan- oder -abreicherung von Luft sowie Prozess- und Abgasen geben. Der Begriff „Inertgas“ zielt in dieser Arbeit stets auf sauerstofffreie beziehungsweise -befreite Luft ab.

Sauerstoff und Sauerstoffanreicherung

Weithin bekannt ist der Einsatz von Sauerstoff zu Beatmungszwecken. So zum Beispiel in der Medizin, beim Tauchen oder Höhenbergsteigen sowie in der Luft- und Raumfahrt. Industrielle Anwendungen von Sauerstoff liegen beispielsweise in der Stahlproduktion zum Frischen des Rohstahls sowie in der Metallverarbeitung beim autogenen Schweißen oder Laserstrahlbrennschneiden [2].

Derzeit noch eher unkonventionelle Anwendungen mit zum Teil hohem wirtschaftlichen Potential sollen die folgenden Beispiele aufzeigen. So gibt es in der Energietechnik Entwicklungsansätze, die eine Sauerstoffanreicherung von Luft zur Verbrennungsoptimierung allgemein [3] und zur Verbrennung von niederkalorischen Schwachgasen (z.B. Roh-Biogas, Deponie-, Gruben- oder Klärgas) in Gasmotoren beziehungsweise Blockheizkraftwerken [4] zum Gegenstand haben. Sauerstoffangereicherte Verbrennungsluft kann auch Einsatz finden, Dieselmotoren effizienter und sauberer zu betreiben, da hierdurch der Treibstoffverbrauch, die Abgasmenge sowie der Ausstoß von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid verringert werden kann [5].

Wird ein Brennstoff anstelle von Luft mit Sauerstoff oder sauerstoffangereichertem zurückgeführten Abgas verbrannt (OXYFUEL-Prozess) [6], schließt diese Art der Verbrennung den Stickstoff der Luft aus der Reaktion aus, was eine mögliche Stickoxidentstehung verhindert und die Abgasmenge reduziert. Im Idealfall entstehen zudem bei der Verbrennung lediglich die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlenstoffdioxid, wobei ersteres durch Kondensation entfernt werden kann. Das somit erhaltene reine CO_2 könnte aufgefangen und beispielsweise als Ausgangsstoff für die chemische Industrie weiterverarbeitet, mithilfe überschüssiger regenerativer Energie in Energieträger umgewandelt (Power-to-Gas bzw. -Liquid) [7–9] oder im Erdreich verpresst und dadurch klimaunschädlich gemacht werden (CCS-Technologie) [10].

Die OXYFUEL-Technologie findet in einigen Bereichen der Industrie gegenwärtig schon gewissen Einsatz. So ist eine Energieeinsparung und Verringerung der Abgasemissionen bei der Glas- sowie Glasfaserherstellung durch den Einsatz einer Sauerstoff-Brennstoff-Beheizung

der Wannen und Öfen mithilfe sogenannter OXYFUEL-Brenner zu verzeichnen [11]. Auch die Zementindustrie als eine der größten industriellen CO₂-Quellen befasst sich intensiv mit der Frage, wie Zementwerke im OXYFUEL-Verfahren betrieben werden können, um deren Abgasmengen zu senken [12].

Im Bereich der Kraftwerkstechnik sind erste Pilotprojekte/-anlagen im Großmaßstab für OXYFUEL-betriebene Kraftwerke mit nachgeschalteter CO₂-Abtrennung erfolgreich getestet worden. So zum Beispiel im brandenburgischen Braunkohlkraftwerk „Schwarze Pumpe“ [13] oder im australischen Queensland mit dem „Callide Oxyfuel Project“ [14].

Ein weiteres interessantes Feld der Sauerstoffanwendungen stellt die Abwasseraufbereitung dar. Es ist bekannt, dass sich Kläranlagen nach dem Belebtschlammverfahren durch das Einblasen reinen Sauerstoffs oder sauerstoffangereicherter Luft in das Belebungsbecken optimieren lassen. Diese Optimierung kann sich neben möglichen Energieeinsparungen ebenso durch eine Erhöhung des Durchsatzes beziehungsweise Verkleinerung der benötigten Anlagengröße sowie eine Verringerung der Klärschlammmenge und der Geruchsbelastung darstellen [15].

Weiterhin ist der Einsatz von gasförmigem Sauerstoff für allerlei Anwendungen in der Trinkwasseraufbereitung [16], Fischzucht [17], Papierherstellung [18], Elektrotechnik sowie als Ausgangsstoff für verschiedenste Synthesen in der Pharmazie oder chemischen Industrie bekannt. In der Lebensmitteltechnologie findet Sauerstoff als Lebensmittelzusatzstoff E948 Verwendung.

Stickstoff oder Inertgas und Sauerstoffabreicherung

Die wohl breiteste Anwendung findet Stickstoff beziehungsweise Inertgas in der Inertisierung von Atmosphären für verschiedenste Prozesse. Diese Inertisierungen haben den Sinn, Sauerstoff von reaktionsfreudigen Oberflächen oder Stoffen fern zu halten, um dadurch unerwünschte Reaktionen zu unterbinden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Verwendung von Stickstoff als Schutzgas bei verschiedenen Schweiß- und Oberflächenbehandlungsverfahren, um die Metallschmelze beziehungsweise -oberfläche vor einer Oxidation zu schützen [19]. Ebenso wird beim Laserstrahlschmelzschnitten oder Laserstrahlsublimationsschnitten Stickstoff zum Ausblasen der Schmelze und zur Oxidationsvermeidung der Metalloberfläche eingesetzt [2]. Auch das Löten kleinster Schaltkreise und elektronischer Baugruppen sowie das Hartlöten von Aluminium findet größtenteils unter Schutzgas- beziehungsweise Stickstoffatmosphäre statt, um den oxidationsfördernden Einfluss des Luftsauerstoffs zu minimieren [20].

In der Kunststoffindustrie findet Stickstoff neben des Einsatzes als Schutzgas auch Anwendung beim Gasinnendruck-Spritzgießen (GID) beziehungsweise der Gasinjektionstechnik (GIT) [21]. Hierbei wird heißer erweichter (flüssiger) Kunststoff in eine Form gespritzt und anschließend mit Stickstoff unter hohem Druck „aufgeblasen“. Die Verwendung von Stickstoff anstelle von Luft minimiert die Brandgefahr und verhindert eine Oxidation der Kunststoffoberfläche. Mit dieser Technologie ist es möglich, sehr filigrane Hohlteile aus Kunststoff zu fertigen.

Die zur Verstärkung von ultraleichten Hochleistungskunststoffen eingesetzten Kohlenstofffasern (kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff - CFK) werden größtenteils durch die Karbonisierung von Fasern aus Polyacrylnitril (PAN) hergestellt. Diese Karbonisierung findet je nach gewünsch-

ten Eigenschaften der Fasern bei Temperaturen von 300 ... 1600 °C unter Stickstoffatmosphäre statt [22]. Neben dem CFK gibt es auch kohlenstofffaserverstärkten Kohlenstoff (CFC). Hierbei werden die Kohlenstofffasern beispielsweise in eine Matrix aus organischen Polymeren eingebettet und dieser Verbund anschließend bei Temperaturen von 800 ... 1100 °C in Vakuum oder Stickstoffatmosphäre karbonisiert [23].

Die chemische Industrie nutzt gasförmigen Stickstoff neben der Inertisierung von Tanks, Kesseln, Lagern oder als Druckgas zur Förderung von brennbaren Stoffen durch lange Rohrleitungen auch als Ausgangsstoff für eine Vielzahl von chemischen Synthesen. So findet die Ammoniaksynthese nach dem HABER-BOSCH-Verfahren im Großmaßstab unter Einsatz gasförmigen Stickstoffs und Wasserstoffs an speziellen Katalysatoren statt ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$) [24]. Das so erzeugte Ammoniak dient wiederum als Ausgangsstoff für die Herstellung von Salpetersäure, Harnstoff, Düngemitteln, Aminen und vielem mehr.

Gasförmiger Stickstoff beziehungsweise Inertgas wird auch zunehmend im Bereich des Brandschutzes eingesetzt [25, 26]. Hierbei handelt es sich vorrangig um Brandschutz- und Brandbekämpfungsanlagen, welche in geschlossenen Räumen Anwendung finden. Sollte ein Brand entstanden sein, wird durch solch eine Anlage der Sauerstoffanteil der Innenluft verringert und das Feuer dadurch erstickt. Um einen präventiven Brandschutz zu gewährleisten, ist es zudem möglich, geschlossene Räume permanent mit Inertgas zu fluten und dadurch den Sauerstoffgehalt der Raumatmosphäre herabzusetzen. Wird der Sauerstoffgehalt auf circa 15 Vol.-% abgesenkt, ist eine Brandentstehung dadurch nahezu unmöglich - allerdings ist der Raum immer noch für Menschen begehbar [27]. Diese Technologie findet beispielsweise Anwendung in Serverräumen, Archiven, Lagerhäusern und dergleichen.

In der Luftfahrt findet Stickstoff ebenfalls aufgrund seiner inertisierenden Eigenschaften einen breiten Einsatz [28]. So werden die Reifen großer Flugzeuge hiermit gefüllt, um einen inneren Brand dieser aufgrund hoher Temperaturen beim Aufsetzen zu verhindern und die Brandentstehung bei einem Reifenplatzer zu verringern. Die Notrutschen, Rettungsinseln, pneumatischen Steuerelemente und in manchen Fällen die sich leerenden Treibstofftanks werden ebenfalls mit Stickstoff befüllt.

Die Lebensmittelindustrie verwendet Stickstoff beispielsweise als Treibgas in der Getränkeindustrie, als Packgas oder als Gas zum Aufschlagen von Sahne und listet ihn als Lebensmittelzusatzstoff E941.

2.2 Etablierte Technologien zur Luftzerlegung

Aktuell gibt es drei hauptsächlich am Markt etablierte Verfahren, Sauerstoff und Stickstoff zu erzeugen [29]. Die kryogene Luftzerlegung nach LINDE, die Luftzerlegung mittels Druckwechsel-Adsorption sowie verschiedene Membran-Verfahren.

Kryogene Luftzerlegung nach Linde

Die großtechnische Herstellung von Sauerstoff und Stickstoff erfolgt aktuell hauptsächlich durch das in seinem Prinzip über einhundert Jahre alte Verfahren der kryogenen Luftzerlegung nach LINDE. Hierbei wird zunächst Umgebungsluft über Kompressoren verdichtet, durch

Wärmeübertrager gekühlt und anschließend wieder entspannt, wobei sie weiter abkühlt und verflüssigt. Da die einzelnen Gase der Luft (ca. 78 Vol.-% Stickstoff, 21 Vol.-% Sauerstoff, 1 Vol.-% Edel- und Spurengase) unterschiedliche Siedepunkte haben, können diese nun über verschiedene Rektifikationssäulen fraktioniert destilliert und somit voneinander getrennt werden [24, 30].

Vorteile:

- Trennung der Luft in nahezu all ihre einzelnen Bestandteile möglich (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , Ne, He, ...)
- sehr hohe Reinheiten der Gase erreichbar
- sehr große Produktionsmengen möglich

Nachteile:

- Bedarf extrem großer Anlagentechnik (Fabrikgröße)
- Bereitstellung der Gase zumeist nur über Transport-/Tank-/Flaschengase möglich

Druck-Wechsel-Adsorption - PSA-Verfahren

Beim PSA-Verfahren (PSA: pressure swing adsorption) wird sich die Eigenschaft bestimmter hochporöser Materialien zunutze gemacht, verschiedene Gase unterschiedlich stark an ihren Oberflächen zu adsorbieren, um dadurch eine gezielte Trennung eines Gasgemisches zu erreichen [31].

Solch ein poröses Material wird in ein Behältnis eingebettet und beispielsweise mit dem zu trennenden Gasgemisch, bestehend z.B. aus den Gasen I und II, durchströmt. Wird das Gas I stärker adsorbiert als Gas II, verbleibt vorrangig Gas II im ausströmenden Gasgemisch zurück. Ist das poröse Material mit Gas I gesättigt, muss es regeneriert und Gas I wieder desorbiert werden. Wird Gas I aufgefangen, ist dadurch im Idealfall das Gasgemisch in I und II getrennt. Somit ergibt sich eine diskontinuierliche Prozessführung mit mindestens zwei Behältnissen, in denen die Materialien abwechselnd adsorbieren und desorbieren. Der Wechsel zwischen Adsorption und Desorption wird durch Änderung des Druckes der durchströmenden Gasgemische erreicht.

Zur Trennung von Luft werden bei der Herstellung von Sauerstoff vorrangig Zeolithe zur Adsorption von Stickstoff und zur Herstellung von Stickstoff Aktivkohlen zur Adsorption von Sauerstoff als poröse Materialien eingesetzt.

Vorteile:

- dezentrale Herstellung der benötigten Gase vor Ort beim Verbraucher
- deutlich kleinere Anlagendimensionen als kryogene Luftzerlegung möglich (Containergröße)

Nachteile:

- meist relativ geringe Reinheiten (i.d.R. < 96 Vol.-%, bei wirtschaftlichem Betrieb)
- höhere Reinheiten lassen Produktionskosten überproportional steigen

- Notwendigkeit großer leistungsstarker Kompressoren, um Druck im Gasstrom zu erzeugen
- Druckluftbedarf ist bei Luftzerlegung ein Vielfaches der Produktionsmenge

Membran-Verfahren

Bei den Membranverfahren wird die Eigenschaft einiger Materialien genutzt, dass verschiedene Gase unterschiedlich schnell oder überhaupt durch sie hindurchdringen beziehungsweise -diffundieren können, um damit eine Trennung von Gasgemischen zu erreichen [32–34]. Hierbei ist zu unterscheiden, ob es sich um polymere oder keramische Membranen handelt.

Erstere funktionieren für die Luftzerlegung meist bei Raumtemperatur und lassen Sauerstoffmoleküle durchdringen, wohingegen die Stickstoffmoleküle zurückgehalten werden. Somit kann eine Trennung zwischen diesen Gasen erfolgen, welche, je nach Strömungsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

Die keramischen Membranen (zumeist aus perowskitischen Oxidkeramiken mit hinreichender Elektronenleitfähigkeit bestehend, siehe Abschnitt 2.3) hingegen haben die Eigenschaft, im Hochtemperaturbereich ausschließlich Sauerstoff passieren zu lassen. Dies resultiert aus der Tatsache, dass diese Membranen komplett gasdicht sind und an der luftumströmten Seite Sauerstoff in ihr Kristallgitter aufnehmen, dieser als Sauerstoffionen durch die Keramik hindurchdiffundiert, sich an der sauerstoffarmen Seite (z.B. durch ein angelegtes Vakuum) wieder aus dem Kristallgitter herauslöst, als Sauerstoffgas abgegeben wird und aufgefangen werden kann. Somit ist durch die Verwendung von Keramik-Membrananlagen [35, 36] die Abtrennung höchstreinen Sauerstoffs aus der Umgebungsluft möglich. Die Herstellung von Stickstoff oder Inertgas ist allerdings auf diesem Wege ausgeschlossen.

Vorteile:

- dezentrale Herstellung der benötigten Gase vor Ort beim Verbraucher
- kleinere Anlagendimensionen als kryogene Luftzerlegung (Paletten- bis Containergröße)
- Herstellung höchstreinen medizinischen Sauerstoffs mit keramischen Membranen möglich

Nachteile:

- relativ geringe Reinheiten bei Polymermembranen (i.d.R. < 96 Vol.-%, bei wirtschaftlichem Betrieb)
- Notwendigkeit leistungsstarker Kompressoren oder Vakuumpumpen
- störanfällig durch Gefahr des Bruches oder Reißens der dünnen Membranen (v.a. bei keramischen Membranen)
- bei keramischen Membranen: Herstellung von nahezu reinem Stickstoff/Inertgas nicht möglich!

Allgemein sind alle drei Verfahren am Markt erhältlich und etabliert. Die keramikbasierten Sauerstoff-Membrananlagen sind aktuell noch in der fortschreitenden Optimierungs- und Markteinführungsphase.

2.3 Entwicklungsrichtungen zur Sauerstoffseparation mit Oxidkeramiken beziehungsweise Oxiden

Seit vielen Jahren wird weltweit auf dem Gebiet der Sauerstofferzeugung beziehungsweise Luftzerlegung mithilfe oxidkeramischer Stoffsysteme geforscht. So sind z.B. Keramiken mit perowskitischer Kristallstruktur dafür bekannt, Sauerstoff reversibel in ihr Kristallgitter einzubauen oder diesen als Sauerstoffionen durch ihr Volumen hindurchdiffundieren zu lassen [37]. Seit Entdeckung dieser Eigenschaften wird versucht, diese für neuartige Sauerstoffseparationsanlagen zu nutzen. Hierbei gibt es mehrere Ansätze, welche verfolgt werden.

a) Keramische Membranen

Eine Möglichkeit ist die Herstellung keramischer Membranen aus diesen oxidkeramischen Materialien [38]. Diese lassen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt, Sauerstoff bei Temperaturen von über 800 °C von einem sauerstoffreichen (Feed-Seite) zu einem sauerstoffarmen (Sweep-Seite) Gasraum durch ihr Kristallgitter hindurchdiffundieren. Im Gegenzug hierzu findet ein elektronischer Ladungsausgleich in entgegengesetzter Richtung durch die Keramik statt. Aufgrund der hohen Anzahl an möglichen Ionen-Kombinationen existiert eine große Vielzahl solcher gemischtleitenden Keramiken (MIEC - mixed ionic-electronic conductor) [39]. Als eine der vielversprechendsten, in den letzten Jahren herausgearbeiteten Verbindung hierfür ist jedoch BSCF5582 ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) zu nennen [40, 41].

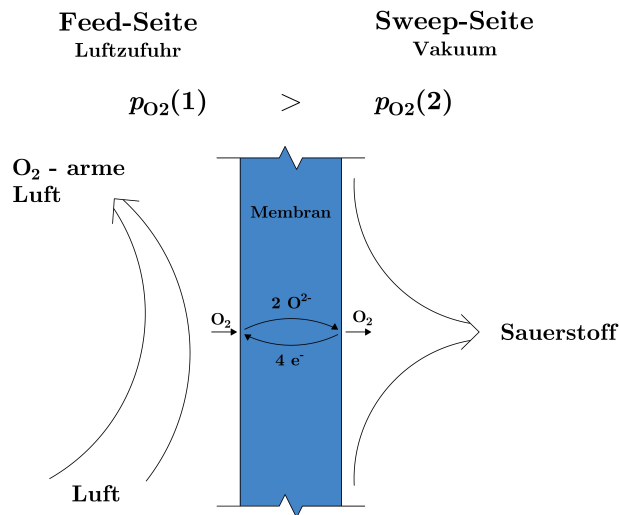


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Funktionsprinzip oxidkeramischer Membranen zur Sauerstoffseparation aus der Luft

Die Sauerstoffdiffusion kann bei konstant gehaltener Sauerstoffpartialdruckdifferenz ($\Delta p_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}(1) - p_{\text{O}_2}(2)$) zwischen beiden Seiten für eine kontinuierliche Produktion höchstreinen Sauerstoffs genutzt werden. Technische Systeme, die dieses Verfahren nutzen, sind auch unter dem Namen Ionen-Transportmembran-Systeme (ITM) bekannt und finden neben der Sauerstofferzeugung auch Anwendung in anderen chemischen Prozessen, wie beispielsweise der Synthesegas-Produktion aus Methan [42, 43].

Allerdings eignen sich solche keramischen Membran-Verfahren nicht zur Stickstoff-/Inertgasproduktion, da die treibende Kraft – die Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen Feed- und Sweep-Seite – mit abnehmendem Sauerstoffgehalt des Feed-Stromes gegen Null strebt. Daher muss auf der Feed-Seite ein ständiger Überschuss an Sauerstoff gegeben sein.

b) Sauerstoffspeichermaterialien

Der zweite Ansatz, oxidkeramische Systeme zur Sauerstoffseparation technisch zu nutzen, ist die Verwendung selbiger als Sauerstoffspeichermaterialien (OSM - Oxygen Storage Material). So besitzen Perowskit-Keramiken neben ihrer sauerstoffleitenden Eigenschaft auch die, Sauerstoff in ihr Kristallgitter aufzunehmen, zu speichern und ihn anschließend unter bestimmten Voraussetzungen wieder abzugeben [44, 45].

Um dies technisch auszunutzen, wird die Keramik beispielsweise als Festbettschüttung in einen beheizbaren Reaktor eingebracht und abwechselnd mit Luft umspült oder einem Vakuum ausgesetzt [46]. Ist die Keramik entladen, nimmt sie den Sauerstoff aus der sie umströmenden Luft auf und wird somit allmählich beladen. Nach vollständiger Beladung der Keramik wird der Luftstrom abgestellt, der Reaktor evakuiert und die Keramik gibt ihren zuvor aufgenommenen Sauerstoff wieder ab. Diese Teilschritte können fortlaufend im Wechsel wiederholt werden. Werden mindestens zwei dieser Reaktoren parallel und gegenläufig betrieben, lässt sich dadurch ein kontinuierlicher Prozess zur Luftzerlegung generieren. Dieses Verfahren wird oft auch als „Hochtemperatur-Druckwechseladsorption“ (high temperature pressure swing adsorption) bezeichnet [47].

Wird anstelle eines Vakuums ein heißes sauerstofffreies Prozess- oder zurückgeführtes Abgas (z.B. CO_2 oder H_2O) und die bei der Beladung freiwerdende Wärme zur Entladung des Sauerstoffspeichermaterials verwendet, ist auch vom CAR-Verfahren (CAR - Ceramic Autothermal Recovery) [48] die Rede.

Eine weitere Möglichkeit, Perowskit-Keramiken für die Sauerstoffseparation zu nutzen, ist die Temperaturwechselabsorption. Hierbei werden Sauerstoffaufnahme und -abgabe lediglich durch Temperaturänderungen des Systems bestimmt [49].

Jedoch bestehen derzeit noch eine Vielzahl an praktischen Problemen bei diesen Verfahren. So zeigen die meisten bisher betrachteten Materialien eine relativ hohe Korrosionsneigung gegenüber CO_2 [50]. Dies erschwert deren Einsatz als Membran sowie als Sauerstoffspeichermaterial zur Sauerstoffanreicherung von Prozess- oder Abgasen, wie im OXYFUEL-Prozess oder CAR-Verfahren der Fall, maßgeblich. Weiterhin liegt es in der Natur einer Membran, sehr dünn und zugleich vollkommen dicht zu sein. Dies umzusetzen, ist bei spröden keramischen Membranen, welche nur wenige Mikrometer dick sind und durch Temperatur- und Druckschwankungen permanenten mechanischen Belastungen unterliegen, ein großes Problem und führt häufig zum Versagen der Membran durch Rissbildung. Daher wird versucht, diese dünnen Keramik-Membranen auf poröse Trägerstrukturen aufzubringen [51]. Weiterhin können in den Materialien neben den thermisch induzierten auch chemische Spannungen auftreten, welche ebenfalls einen Versagensfall der Membranen zur Folge haben können [52, 53].

c) Reaktionen an Feststoffpulvern

Ein weiteres die Thematik tangierendes Forschungsgebiet ist das der CLC- beziehungsweise CLOU-Technologie (CLC - Chemical Looping Combustion, CLOU - Chemical Looping with Oxygen Uncoupling) [54, 55]. Bei diesen Verfahren wird ein Brennstoff (vorzugsweise Kohlenwasserstoffe) zusammen mit einem keramischen Sauerstoffträger (oxidkeramische Partikel aus OSM) in einem Wirbelschichtreaktor in Kontakt gebracht. Dabei gibt der Sauerstoffträger einen Teil seines Sauerstoffs an den Brennstoff ab, oxidiert diesen und ermöglicht somit eine Verbrennung unter Ausschluss von Luft. Die entladenen oxidkeramischen Partikel werden anschließend in einen zweiten Reaktor befördert, wo sie mit Luft umspült und mit Sauerstoff beladen werden. Ist dies geschehen, werden sie dem Verbrennungsreaktor wieder zugeführt und ermöglichen somit erneut die Verbrennung. Mit dem CLOU-Verfahren ist es möglich, neben gasförmigen auch feste Brennstoffe zu verbrennen, da die Sauerstoffträger hierbei im Gegensatz zum CLC-Verfahren den Sauerstoff zuvor in die Gasphase abgeben und dieser anschließend erst mit dem Brennstoff reagiert.

Bei den für die CLC-Technologie als Sauerstoffträger verwendeten Sauerstoffspeichermaterialien handelt es sich zumeist um einfache Metalloxid-Systeme, wie beispielsweise $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ oder NiO/Ni , wobei die Forschung jedoch zunehmend zu komplexeren Mehrstoffsystemen, wie Mn-Fe-O , Mn-Si-O , Ni-Mn-O oder Mn-Cu-O übergeht [56].

Um diese Sauerstoffträger-Systeme für das CLC- beziehungsweise CLOU-Verfahren nutzen zu können, müssen diese mit inerten keramischen Trägerpartikeln in Kontakt gebracht werden, da sie sonst mit der Zeit agglomerieren und dadurch den Prozess zum Erliegen bringen würden. Als Trägermaterialien bieten sich z.B. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 oder MgAl_2O_4 an. Neben der Verwendung solcher klassischer Trägermaterialien gibt es auch Versuche, kostengünstigere Flugaschen für diesen Zweck einzusetzen [57] oder direkt natürlich vorkommende Erze als Sauerstoffträger zu nutzen [58].

3 Ausgangssituation und Grundlagen

3.1 Vorbemerkungen

Die nachfolgenden Kapitel dieser Arbeit sollen einen Einblick in das Feld der untersuchten Reaktiven Oxidkeramiken allgemein, deren mögliche stoffliche Vielfalt, ihre Herstellung und die ablaufenden Reaktionen bei der angestrebten Sauerstoffseparation geben. Bei allen durchgeführten Untersuchungen soll stets der Blick in Richtung Praxisrelevanz gewahrt bleiben.

In der vorliegenden Arbeit stehen chemische Umwandlungen von Delafossiten der Form $\overset{+1+3}{\text{X}}\overset{+1+3}{\text{Z}}\text{O}_2$ zu Spinellen der Form $\overset{+2+3}{\text{X}}\overset{+2+3}{\text{Z}}_2\text{O}_4$ und Tenorit $\overset{+2}{\text{X}}\text{O}$ und umgekehrt im Mittelpunkt der Untersuchungen. Diese Redox-Reaktionen führen einerseits zu sauerstoffbeladenen (Index: b) und andererseits zu sauerstoffentladenen (Index: e) Zuständen beziehungsweise zu sich zyklisch ändernden Phasenbeständen. Die Bezeichnung der betrachteten Reaktiven Oxidkeramiken und die damit verbundene Angabe ihrer Zusammensetzungen wird mit Kürzeln realisiert. So werden die oxidischen Verbindungen der Elemente Kupfer, Eisen, Aluminium und Mangan mit C, F, A und M abgekürzt angegeben (s. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis). Beispielsweise bedeutet somit die Abkürzung CM_b , dass es sich um eine beladene Kupfer-Mangan-Oxidkeramik handelt.

3.2 Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit soll es sein, keramische Material-Systeme auf Basis chemischer Hochtemperatur-Reaktionen als Reaktive Oxidkeramiken zu entwickeln und diese hinsichtlich eines möglichen Einsatzes für die Sauerstoffseparation in neuartigen Luftzerlegungsanlagen zu untersuchen. Derartige Anlagen könnten in ihrem Prinzip an die Hochtemperatur-Druckwechseladsorption angelehnt sein und in ihren Reaktoren die Reaktiven Oxidkeramiken als Festbett-Material (s. Abschnitt 2.3 b) abwechselnd mit Luft be- und Vakuum oder O_2 -armen Atmosphären entladen.

Bisherige Versuche, solch eine Hochtemperatur-Druckwechseladsorption nachhaltig zu betreiben, scheitern nicht an der Anlagenperipherie, sondern an den verwendeten ineffizienten Materialien, welche zumeist perowskitischer Struktur waren. Diese Materialien nehmen Sauerstoff nur im Rahmen ihrer Phasenbreite ohne Strukturumwandlung ihres Kristallgitters auf und geben diesen anschließend wieder ab, was verhältnismäßig geringe Sauerstoffspeicherkapazitäten zur Folge hat. Weiterhin sind diese Materialien aufgrund von oft enthaltenen extrem basischen Erdalkalien recht korrosionsanfällig und somit für viele Anwendungen – beispielsweise in Kontakt mit Abgasen – nicht geeignet.

Die Verwendung Reaktiver Oxidkeramiken, welche im Vergleich zu den bisherigen Materialien höhere Sauerstoffaustauschmengen und -raten bei gleichzeitig hoher Lebensdauer und Kor-

rosionsbeständigkeit sowie relativ einfacher Handhabung erwarten lassen, könnte ein weiterer Schritt in Richtung einer effizienten alternativen Luftzerlegungstechnologie sein. Mit den Reaktiven Oxidkeramiken in einer Luftzerlegungsanlage sollte es im besten Fall möglich sein, in kleinen Anlagen sehr reinen Sauerstoff und zugleich sauerstofffreies Inertgas zu erzeugen sowie eine Sauerstoffan- oder -abreicherung von Luft, Prozess- oder Abgasen zu generieren. Somit besäße eine solche, auf Reaktiven Oxidkeramiken basierende Technologie sehr weit gefächerte Einsatzgebiete und demzufolge ein enormes wirtschaftliches Potential.

3.3 Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken

Das Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken ähnelt prinzipiell dem eines Akkumulators. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass anstelle von elektrischer Energie Sauerstoff gespeichert und wieder freigesetzt wird. Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, ergeben sich zwei Grenzzustände – vollständig entladen und vollständig beladen. Der Übergang zwischen diesen Zuständen kann dementsprechend als Beladung beziehungsweise Entladung bezeichnet werden.

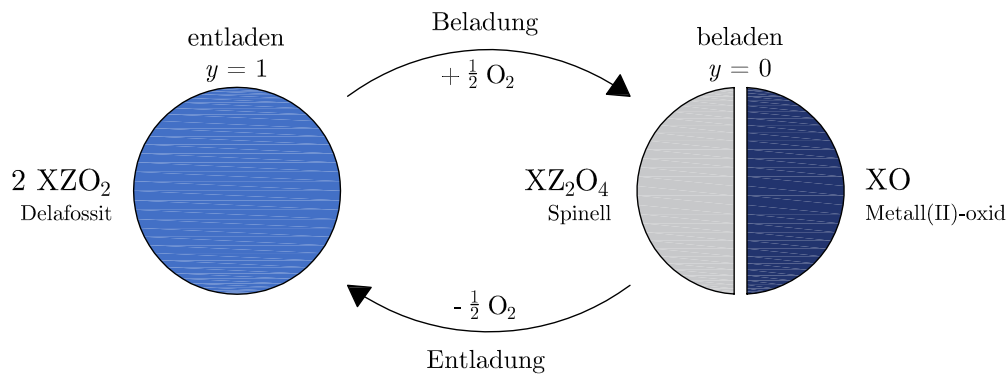
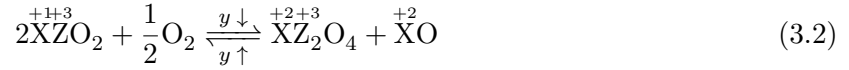


Abbildung 3.1: Modell der Prozessschritte Beladung und Entladung der Reaktiven Oxidkeramik zur Sauerstoffseparation (y : Entladegrad der Keramik)

Der vollständig entladene Grenzzustand der Reaktiven Oxidkeramik wird durch einen einphasigen Delafossit (XZO_2) dargestellt. Wird die Keramik beladen, nimmt sie Sauerstoff aus der sie umgebenden Gasphase auf und reagiert zu einer Zweiphasenkeramik, bestehend aus einem Spinell (XZ_2O_4) und Metall(II)-oxid (XO). Diese Keramik speichert den dabei aufgenommenen Sauerstoff reaktiv und stellt somit den vollständig beladenen Grenzzustand dar. Bei der Entladung wird dieser gespeicherte Sauerstoff wiederum abgegeben und die Keramik reagiert zurück zum vollständig entladenen Grenzzustand, dem einphasigen Delafossit. Da der Übergang von einem zum anderen Grenzzustand fließend ist, kann die Reaktive Oxidkeramik neben den beiden Grenzzuständen auch alle Zwischenzustände annehmen. Die Zusammensetzung dieser Zwischenzustände ist vom Umwandlungsgrad der beziehungsweise Entladereaktion abhängig und nach Gleichung 3.1 als Entladegrad y definiert.

$$y = \frac{n_{XZO_2}}{n_{XZO_2} + n_{XZ_2O_4} + n_{XO}} \quad (3.1)$$

Somit ergibt sich gemäß Abbildung 3.1 ein modellhaftes System, mit welchem es nach Gleichung 3.2 möglich ist, Sauerstoff reaktiv zu speichern und durch eine diskontinuierliche Prozessführung – Beladung und Entladung stets im Wechsel – aus einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, wie beispielsweise Luft, zu separieren.



Delafossit + Sauerstoff \rightleftharpoons Spinell + Metall(II)–oxid

Das Gleichgewicht der Gleichung 3.2 verschiebt sich in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre sowie der Temperatur der Keramik. Der erreichte Umwandlungsgrad wird wesentlich von der realen Reaktionsgeschwindigkeit unter gegebenen Bedingungen sowie von der aktuellen Gefügebeschaffenheit der Keramik hinsichtlich des Gastransports bestimmt.

In Betrachtung des Gleichgewichts in seiner Gesamtheit als keramisches System mit variablen Phasengehalten der drei Phasen Delafossit (XZO_2), Spinell (XZ_2O_4) und Metall(II)-oxid (XO), kann es gemäß Gleichung 3.3 als eine Mehrphasenkeramik mit veränderlicher Zusammensetzung angegeben werden, wobei sich diese als Folge des reaktiven Aus- und Einbaus von Sauerstoff stets ändert.

$$2y\overset{+1+3}{\text{XZ}}\text{O}_2 \cdot (1-y)(\overset{+2+3}{\text{XZ}}_2\text{O}_4 + \overset{+2}{\text{X}}\text{O}) \quad (0 \leq y \leq 1) \quad (3.3)$$

3.4 Vorarbeiten im System Cu-Fe-O

Das System Cu-Fe-O wurde in der Diplomarbeit „Kupfer-Eisen-Oxidkeramiken als reaktives Sauerstoffspeichermaterial“ [1] untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen konnten das Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken, wie es in Abschnitt 3.3 dargestellt ist, zeigen.

Es wurde nachgewiesen, dass es durch eine einfache Festkörperpräparation pulverförmiger Ausgangsstoffe möglich ist, ein funktionsfähiges keramisches Sauerstoffspeichermaterial mit einer Sauerstoffspeicherkapazität von mehr als 5 % zu erzeugen.

Hierzu wurden die Ausgangsstoffe **Cuprit** (Cu_2O) und **Hämatit** (Fe_2O_3) im stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermahlen, die Ausgangsmischung in Tabletten gepresst und diese bei zuvor bestimmten Reaktionstemperaturen gesintert. Dabei wurden zwei Präparationswege betrachtet. Zum einen die Präparation des Sauerstoffspeichermaterials im entladenen Grenzzustand (CuFeO_2) in **Argon**-Atmosphäre und zum anderen die Präparation im beladenen Grenzzustand ($\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$) in reiner **Sauerstoff**-Atmosphäre beziehungsweise in Luft. Es stellte sich heraus, dass auf allen Präparationswegen das angestrebte Sauerstoffspeichermaterial hergestellt werden konnte.

An die Präparation anknüpfend, wurden die Sauerstoffreaktionen – Beladung und Entladung – untersucht. Zur Beladung der entladenen Keramik kam reiner **Sauerstoff** und zur Entladung der beladenen Keramik **Argon** zum Einsatz. Nachdem die nötigen Reaktionstemperaturen und grundlegenden Reaktionsabläufe untersucht waren, konnte nachgewiesen werden, dass beide Reaktionen vollständig reversibel und beliebig oft im Wechsel wiederholbar sind.

Dieses Ergebnis ist die Schlüsselerkenntnis der genannten Vorarbeit, da somit nachgewiesen wurde, dass das Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken – zumindest im System Cu-Fe-O – realisierbar ist. Auf dieser Erkenntnis, der Einfachheit der Präparation und des Funktionsnachweises baut die vorliegende Arbeit auf. Es wird hierin versucht, die ablaufenden Vorgänge beim Sauerstoffein- und -ausbau tiefgründiger zu verstehen, die stoffliche Zusammensetzung der Materialien zu erweitern und effizientere Materialien für die Sauerstoffseparation herauszuarbeiten.

In dieser Arbeit wird das System Cu-Fe-O aufgrund der geleisteten Vorarbeiten und des bekannten Grundwissens darüber als „Mustersystem“ definiert.

3.5 Wahl weiterer Oxidsysteme

Da das beschriebene Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken im System Cu-Fe-O durch Hin- und Rückreaktionen zwischen den Phasen Delafossit im entladenen sowie Spinell und Tenorit im beladenen Zustand gekennzeichnet ist, wird dies bei der Wahl weiterer Systeme ebenso als Kriterium herangezogen. Es sollen Systeme gewählt werden, welche es voraussichtlich zulassen, beide Grenzzustände über eine Festkörperreaktion der jeweiligen pulverförmigen Oxide zu präparieren. Weiterhin soll bei der Wahl der Ausgangsstoffe vornehmlich auf kostengünstige, ungiftige und umweltschonende Oxide zurückgegriffen werden. In Betrachtung der Gleichungen 3.2 und 3.3 wird klar, dass nach diesen nur das X-Kation einem Redoxwechsel zwischen den Oxidationsstufen +1 und +2 bei den Sauerstoffspeicherreaktionen unterworfen ist. Das Z-Kation behält dagegen stets die Oxidationszahl +3 bei.

Die Suche im Periodensystem der Elemente nach einer Alternative für das X-Kation, welches die Oxidationsstufen +1 und +2 annehmen und mit diesen stabile Metall-Oxide bilden kann, erbringt schnell das Ergebnis, dass dies neben Kupfer auf kein anderes Metall in vergleichbarer Weise zutrifft. Somit ist Kupfer für das X-Kation unverzichtbar.

Für das Z-Kation kommen mehrere Metalle in Frage. Voraussetzung ist, dass das hierfür mögliche Metall die Oxidationsstufe +3 annehmen und sowohl in Delafossit- als auch in Spinellstrukturen vorkommen kann. Die Tabelle 3.1 zeigt eine Auflistung einiger Kombinationen aus Kupfer und einem weiteren Z-Kation, welche Delafossite und Spinelle bilden können.

Hinweise, welche Systeme als Reaktive Oxidkeramiken für die Sauerstoffseparation in Frage kommen könnten, sind zudem in der Literatur zu finden. *Kato et al.* [59] untersuchten beispielsweise verschiedene Delafossite auf ihre sauerstoffspeichernden Eigenschaften für eine mögliche Verwendung als Drei-Wege-Katalysatoren zur Abgasnachbehandlung. Hierin standen die Verbindungen CuAlO_2 , CuFeO_2 , CuMnO_2 und CuGaO_2 im Fokus der Untersuchungen. Es hat sich gezeigt, dass alle Verbindungen Sauerstoff in ihr Kristallgitter überstöchiometrisch aufnehmen und wieder abgeben können. Allerdings stellten *Kato et al.* weiterhin fest, dass die Kupfer-Eisen-, Kupfer-Mangan- und Kupfer-Gallium-Delafossite ab einer bestimmten Temperatur unter weiterer Sauerstoffaufnahme zu Tenorit und dem jeweiligen Spinell zerfallen, was für die Autoren eine Art Abbruchkriterium für ihre Untersuchungen bedeutete. Dieser Befund aus der Literatur wird in dieser Arbeit aufgegriffen und stellt nunmehr die Basis der hier betrachteten Beladereaktion gemäß der Gleichung 3.2 für die Reaktiven Oxidkeramiken

dar. Der Kupfer-Aluminium-Delafossit zeigte diesen Zerfall jedoch nicht, was somit das System Cu-Al-O zunächst ungeeignet erscheinen lässt.

| Z-Element | Delafossit CuZO_2 | Spinell CuZ_2O_4 |
|--------------|--|---|
| Al | CuAlO_2 [59–61] | CuAl_2O_4 [60, 61] |
| Cr | CuCrO_2 [62] | CuCr_2O_4 [63] |
| Mn | CuMnO_2 [59, 64, 65] | CuMn_2O_4 [59, 64–66] |
| Fe | CuFeO_2 [59] | CuFe_2O_4 [59] |
| Co | CuCoO_2 [67] | CuCo_2O_4 [68] |
| Ga | CuGaO_2 [59] | CuGa_2O_4 [59] |
| Y | CuYO_2 [69] / YCuO_2 [70] | Y_2CuO_4 (Nd_2CuO_4 -Typ) [70, 71] |
| Rh | CuRhO_2 [72] | CuRh_2O_4 [63, 72] |
| In | CuInO_2 [73, 74] | CuIn_2O_4 [75] |
| La | CuLaO_2 [76] / LaCuO_2 [77, 78] | La_2CuO_4 (K_2NiF_4 -Typ) [76, 77, 79] |
| (Pr, Nd, Eu) | (Hinweise auf mögliche Verbindungen hierfür finden sich in [80]) | |

Tabelle 3.1: Beispiele möglicher Z-Elemente, die mit Kupfer Delafossite und Spinelle bilden können (in dieser Arbeit untersuchte Systeme sind farblich hinterlegt)

Jacob und Alock [60] untersuchten die Thermodynamik zur Bildung von CuAlO_2 und CuAl_2O_4 und überführten ihre Ergebnisse in ein Phasendiagramm. Dieses offenbart allerdings die Möglichkeit, dass das System **Cu-Al-O** ebenfalls für eine Verwendung als Reaktive Oxidkeramik geeignet sein könnte. Diese Vermutung wird zudem durch die Ergebnisse von *Kumekawa et al.* [61] bekräftigt, da hierin der Zerfall des Kupfer-Aluminium-Delafossits unter Sauerstoffaufnahme zu Tenorit und Kupfer-Aluminium-Spinell nachgewiesen wird. Allerdings mit Reaktionszeiten von 12 Stunden.

Hu et al. [81] zeigen in ihren Experimenten die Zersetzung des CuAl_2O_4 unter Sauerstoffabgabe zum CuAlO_2 in Bezug auf die Sauerstoffproduktion. Jedoch stellen sie fest, dass der Kupfer-Aluminium-Spinell allein aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit hierfür weniger geeignet zu sein scheint.

Da Aluminium allerdings eines der wenigen Z-Metalle ist, welches nur die Oxidationsstufe +3 in stabilen Oxiden einnehmen kann, bekanntermaßen in Delafossit- sowie Spinellstrukturen vorkommt und zudem kostengünstig sowie gesundheitlich relativ unbedenklich ist, wird das System Cu-Al-O zu einem weiteren Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit gemacht.

Dem Aluminium gegenüber, welches nur die Oxidationsstufe +3 in stabilen Oxiden einnehmen kann, kann in Tabelle 3.1 das Mangan als das Metall hervorgehoben werden, welches neben +3 die größte Vielfalt an weiteren möglichen Oxidationszahlen aufweist. Somit scheint Mangan auf den ersten Blick weniger für die Verwendung in den Reaktiven Oxidkeramiken geeignet, als Eisen oder Aluminium. Jedoch geben neben *Kato et al.* [59] weitere Quellen Hinweise darauf, dass das beschriebene Wirkprinzip der Reaktiven Oxidkeramiken auch im System **Cu-Mn-O** funktionieren könnte.

So untersuchten *Azad et al.* [66] Kupfer-Mangan-Spinelle als mögliche Sauerstoffträger hinsichtlich eines Einsatzes in der CLC/CLOU-Technologie. Sie stellten heraus, dass diese unter Sauerstoffabgabe reversibel zu Crednerit (CuMnO_2) und Hausmannit (Mn_3O_4) reagieren können und dies zudem deutlich schneller als es im System Cu-Al-O der Fall sei.

Trari *et al.* [64] untersuchten die feste Lösung $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$) hinsichtlich ihrer Präparation sowie physikalischen Eigenschaften. Sie zeigten, dass der Crednerit bei Erhitzung in Luft unter Sauerstoffaufnahme ab ca. 400 °C zu Spinell und Tenorit und anschließend bei weiterer Temperaturerhöhung auf rund 1100 °C unter Sauerstoffabgabe wieder zum Crednerit zurück reagiert. Diese allein thermisch induzierten Reaktionen entsprechen in ihren Grundzügen den hier angestrebten Sauerstoffspeicherreaktionen zur Be- und Entladung der Reaktiven Oxidkeramiken. Somit ist eine Möglichkeit des Einsatzes des Mangans als Z-Kation und die Funktionalität des Systems Cu-Mn-O denkbar. Daher wird es ebenfalls zu einem Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit gemacht.

Neben den drei zu untersuchenden Hauptsystemen Cu-Fe-O, Cu-Al-O und Cu-Mn-O sollte es zudem möglich sein, Mischsysteme der Form **Cu-Fe-Al-O**, **Cu-Mn-Al-O** und **Cu-Mn-Fe-O** aus diesen zu präparieren. Diese Mischsysteme lassen eventuell neue Eigenschaften der Reaktiven Oxidkeramiken hinsichtlich der Sauerstoffseparation erwarten. So ist es möglicherweise denkbar, die benötigten Reaktionstemperaturen der Be- und Entladungen durch gezielte Veränderungen der Zusammensetzungen der Mischsysteme den jeweils gegebenen Bedingungen anzupassen. Dies wäre beispielsweise von Interesse bei der Integration einer derartigen Sauerstoffseparationstechnologie in bestehende Verbrennungsprozesse mit gegebenen Prozesstemperaturen. Weiterhin könnten spezielle Eigenschaften, wie die Sauerstoffspeicherkapazität und die Sauerstoffein- beziehungsweise -ausbaugeschwindigkeit, durch Variationen der Zusammensetzungen optimiert werden. Daher soll die Untersuchung der genannten Mischsysteme einen weiteren stofflichen Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen.

Die anderen in der Tabelle 3.1 aufgezeigten Systeme werden zunächst nicht betrachtet. Eigene Vorversuche zeigten, dass die Systeme Cu-Cr-O und Cu-Co-O weniger für die Verwendung als Reaktive Oxidkeramiken zur Sauerstoffseparation nach dem hier beschriebenen Prinzip geeignet sind, da die Reaktionsprodukte zum Teil deutlich von den Zielvorgaben abwichen, sich mitunter als stark gesundheitsgefährdend darstellten oder die Reaktionen nicht vollständig reversibel verliefen, was als unumstößliches Ausschlusskriterium anzusehen ist. Die Systeme der restlichen Z-Elemente (Ga, Y, Rh, In, La, ...) scheiden ebenfalls als weitere Untersuchungsschwerpunkte aus, da es in dieser Arbeit um die Schaffung eines preiswerten Materials geht, was mit einer Verwendung von Edel- und Seltenerd-Metalloxiden nur schwer zu erreichen ist.

4 Vorgehensweise und Methoden

4.1 Durchzuführende Präparationen und Eignungsuntersuchungen

Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, können die Reaktiven Oxidkeramiken zwei Grenzzustände – vollständig beladen und vollständig entladen – mit komplett verschiedenen Phasenbeständen einnehmen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, beide Grenzzustände zu präparieren und ihre wechselseitige Überführbarkeit gemäß des Prozessmodells aus Abbildung 3.1 auf Seite 14 zu prüfen. Da es für eine eventuelle spätere Anwendung der Keramiken für die Sauerstoffseparation von Interesse ist, welche Herstellungsmethode die effizienteste und wirtschaftlichste ist, sollen in dieser Arbeit zwei Wege zur Präparation und anschließenden Eignungsuntersuchung gegangen werden. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, werden beide Grenzzustände aus den jeweiligen Ausgangsstoffen präpariert und anschließend die Überführbarkeit in den jeweils anderen Grenzzustand durch Ent- oder Beladung untersucht. Der beladene Grenzzustand soll dabei aus Tenorit (CuO) und dem jeweiligen Metall(III)-oxid (Z_2O_3) in Luft und der entladene Grenzzustand aus Cuprit (Cu_2O) und dem jeweiligen Metall(III)-oxid (Z_2O_3) in Argon präpariert werden.

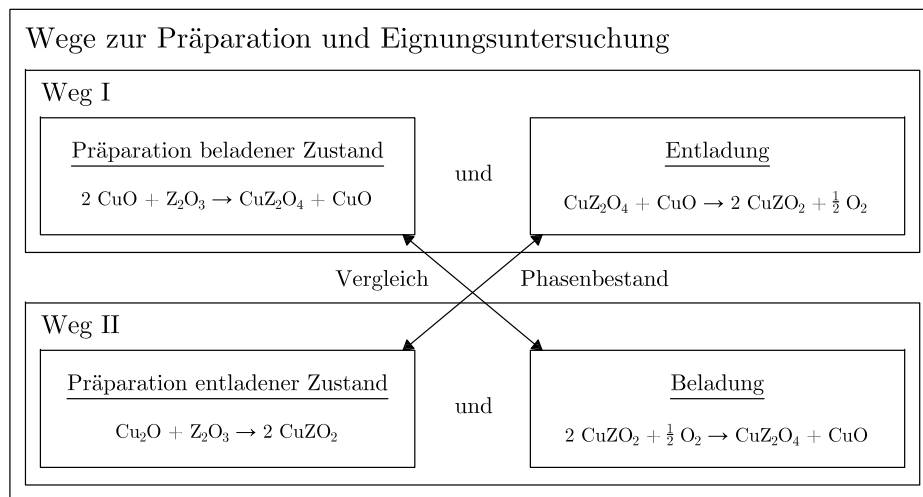


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der beiden Wege zur Präparation und Eignungsuntersuchung der Reaktiven Oxidkeramiken

Neu ist hierbei im Vergleich zu [1] und diversen anderen Autoren, dass der beladenen Grenzzustand der Reaktiven Oxidkeramik **in Luft und nicht in Sauerstoff** sowie mit einem notwendigen **Überschuss an Tenorit** präpariert werden soll.

Nachdem die beiden Grenzzustände präpariert sind, sollte es möglich sein, diese durch die Ent- beziehungsweise Beladung in den jeweils anderen zu überführen. Dies zu überprüfen, soll durch

einen Vergleich der Phasenbestände der präparierten mit denen der reagierten Keramiken geschehen. Diese Untersuchungen sollen letztendlich Aufschluss über das Reaktionsverhalten der Keramiken, der Reversibilität der Be- und Entladereaktionen und somit deren Eignung als mögliche Materialien für die Sauerstoffseparation bringen.

4.2 Probenherstellung und -behandlung

Zur Präparation der Reaktiven Oxidkeramiken werden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten pulverförmigen Oxide der Metalle Kupfer, Eisen, Mangan und Aluminium verwendet. Diese werden im jeweiligen molaren Verhältnis trocken mittels Vibrationsmikromühle mit Achatmörser und -kugel 0,5 h homogenisiert. Bei der Berechnung und Herstellung der Pulvermischungen werden die jeweiligen Gehalte der Ausgangsstoffe berücksichtigt, sodass stets das angestrebte Verhältnis der Metalle in den Keramiken erreicht wird. Das stark hygroskopische γ - Al_2O_3 wird über einer gesättigten K_2CO_3 -Lösung im Exsikkator gelagert und die sich dabei einstellende Gleichgewichtsfeuchte des Ausgangsstoffs ebenfalls mit in die Mischungsberechnungen einbezogen. Die Sinterung der Ausgangsmischungen sowie die anschließenden Reaktionen zum Sauerstoffaus- und -einbau erfolgen im Labor-Muffelofen (LINN HIGH THERM; Nr: DB 071043; max. Temp.: 1200°C) in Luft oder im nachfolgend beschriebenen modifizierten Quarzglas-Rohröfen in Argon mit Sinter- beziehungsweise Reaktionszeiten von stets 1,5 h.

| Stoff | Hersteller/Artikel-Nr. | Gehalt |
|--------------------------------|--------------------------|--------|
| Cu_2O | SIGMA-ALDRICH/12841 | 97 % |
| CuO | ALFA AESAR/12299 | 97 % |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | VEB LABORCHEMIE APOLDA/- | 97 % |
| Mn_2O_3 | ALFA AESAR/87791 | 98 % |
| $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | VEB LABORCHEMIE APOLDA/- | 97 % |

Tabelle 4.1: Auflistung der verwendeten Ausgangsstoffe

Entgegen einer gängigen Praxis der Probekörperherstellung durch Pressen der Ausgangsmischungen in Tabletten unter Zuhilfenahme von Presshilfsmitteln, wird in dieser Arbeit eine einfache praxisorientierte Herstellung der Reaktiven Oxidkeramiken anvisiert. Daher werden die Ausgangsmischungen vorrangig in Pulverform (Partikelgröße $< 63 \mu\text{m}$) der Sinterung sowie den Ent- und Beladereaktionen unterworfen. Aufgrund des sich ständig ändernden Phasenbestandes der Keramiken, sind die Pulver nach jedem Untersuchungsschritt wieder zu stückigen Festkörpern zusammengesintert, weshalb in dieser Arbeit auch stets von Keramiken und nicht von Pulvern die Rede ist. Das Zerkleinern der Keramiken vor den Untersuchungen garantiert eine gleichbleibende Homogenität der Proben sowie die Minimierung etwaiger Porositätseinflüsse auf die anschließenden Reaktionsverläufe. Somit ist von einer besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Systeme untereinander auszugehen.

Modifizierter Quarzglasrohröfen

Der für die Untersuchungen verwendete modifizierte Quarzglasrohröfen ermöglicht es, Keramiken in definierten Atmosphären, wie beispielsweise Argon, zu sintern oder thermisch

zu behandeln und anschließend in selbigen abzuschrecken. Dafür ist, wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt, ein Rohrofen des Typs CARBOLITE TZF 12/75 (Serial No. 2/94/233, Max. Temp.: 1200 °C) mit einem 1,5 m langen Quarzglasrohr versehen worden, dessen Enden mit Schliff-Quarzglaskappen samt Schlauchanschlüssen verschlossen sind. Aufgrund der konstruktiven Überlänge des Glasrohres ist es möglich, die gesinterte, heiße Probe in einem Korund-Schiffchen mithilfe eines Drahtes entgegen des Gasstromes in den kalten Bereich des Ofens zu ziehen und dadurch bei Raumtemperatur abzuschrecken, ohne den Ofen öffnen zu müssen. Der Draht ist durch eine elastische Silikondichtung am Gaseinlass geführt und kann somit herausgezogen werden. Damit an etwaigen Undichtigkeiten der Anschlüsse und dem Durchstoßpunkt des Drahtes durch den Schlauch kein Fremdgas eintreten kann, wird ein permanenter minimaler Überdruck im Glasrohr gehalten.

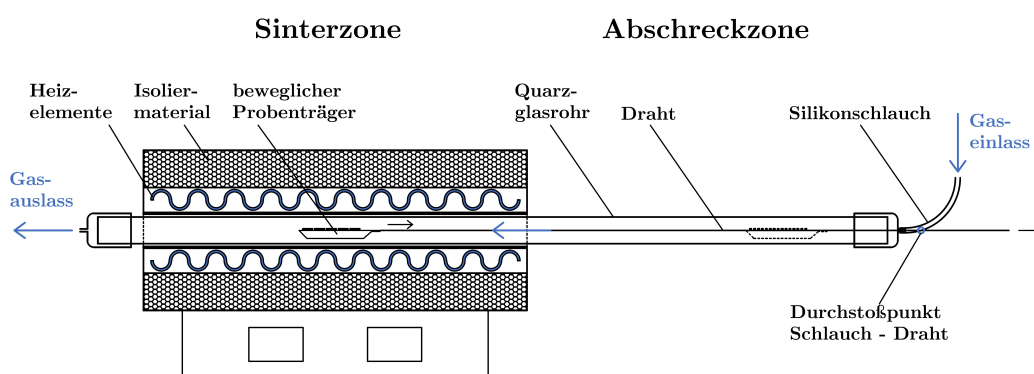


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Quarzglasrohrofens mit Abschreckvorrichtung

4.3 Material- und Reaktionscharakterisierung

Bestimmung der Reaktionstemperatur

Um die erwünschten Reaktionen bei der Präparation beziehungsweise bei der Sauerstoffspeicherung zu initiieren, muss eine materialspezifische Reaktionstemperatur überschritten werden. Erst oberhalb dieser Temperatur beginnen die beteiligten Reaktionspartner miteinander zu reagieren. Die Bestimmung dieser Temperaturen wird mittels Simultaner Thermoanalyse (STA, s. Anhang A.1 S. 111) durchgeführt. Hierbei wird die zu untersuchende Probe (Probenmasse ca. 40 mg) in einer vorgegebenen Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min kontinuierlich auf eine Temperatur von bis zu 1100 °C aufgeheizt und simultan die Masse, beziehungsweise deren Änderung, sowie der Wärmestrom aufgezeichnet. Anhand der Kurvenverläufe ist es anschließend möglich, ablaufende Reaktionen zu erkennen und diesen bestimmte Temperaturen zuzuordnen. Da bei diesem Messprinzip die Temperatur permanent erhöht wird, können diese Messungen als dynamische Messungen bezeichnet werden.

Als ermittelte Reaktionstemperaturen werden in dieser Arbeit stets die Temperaturen definiert, bei denen die Wärmestromkurven ihre jeweiligen Extrema aufweisen (Peak-Temperatur T_{Pk}).

Bestimmung des Phasenbestandes

Der Phasenbestand der keramischen Proben wird durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen ermittelt. Hierbei kommen zwei hauptsächliche Messprinzipien zum Einsatz – Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD) und orts aufgelöste Phasencharakterisierung. Die Geräte hierzu sind im Anhang A.1 auf Seite 111 kurz vorgestellt.

Bei der Pulver-Röntgendiffraktometrie werden die zu untersuchenden Proben mithilfe eines Achat-Mörsers fein aufgemahlen (Partikelgröße $< 63 \mu\text{m}$) und anschließend im Messbereich von $15 \dots 80^\circ 2\Theta$ mit einer Schrittweite von $0,03^\circ 2\Theta$ und einer Integrationszeit von 5 s analysiert. Während der Untersuchung befindet sich der Probenträger in ständiger Rotation um die z-Achse.

Ist die Probenmenge zu gering oder soll die zu untersuchende Probe nicht zerstört beziehungsweise aufgemahlen werden, wird diese mittels ortsauflösenden Detektors punktuell im Bereich von $15 \dots 80^\circ 2\Theta$ mit einer Schrittweite von $0,03^\circ 2\Theta$ und einer Integrationszeit von 3 s analysiert.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten der detektierten Phasen erfolgt per Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme mithilfe der Software AUTOQUAN 2.80.

Betrachtung des Gefüges und dessen chemischer Zusammensetzung

Die Untersuchung des sich darstellenden Gefüges erfolgt mithilfe von verschiedenen Rasterelektronenmikroskopen (REM), welche im Anhang A.1 auf Seite 112 näher erläutert werden. Hierzu werden die zu untersuchenden Proben entweder angeschliffen oder gebrochen und nicht beschichtet. Eine angekoppelte energiedispersive Mikroanalyse (EDX) erlaubt weiterhin Aussagen über chemische Zusammensetzungen beziehungsweise die Elementverteilung der untersuchten Probe.

Bestimmung der Reaktionswärme

Zur Bestimmung der Reaktionswärme eignet sich das Verfahren der Differenzkalorimetrie (DSC – differential scanning calorimetry), welche ein Bestandteil der im Anhang A.1 auf Seite 111 näher beschriebenen Simultanen Thermoanalyse ist. Diese ermöglicht es, Reaktionen bezüglich ihrer Reaktionswärme zu quantifizieren. Hierbei bildet nach Gleichung 4.1 die Integration der aufgenommenen Wärmestromkurve (nach Abzug einer Leermessung¹) über die Zeit im Bereich der ablaufenden Reaktion ($t_1 \dots t_2$) die aufgenommene beziehungsweise abgegebene Wärme.

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}(t) dt \quad (4.1)$$

Zur Bestimmung der Reaktionswärmen bei der Ent- beziehungsweise Beladung der Reaktiven Oxidkeramik bei verschiedenen Temperaturen wird die Probe zunächst unter Luft auf die erste Zieltemperatur aufgeheizt und diese Temperatur für diesen Messzyklus gehalten. Solche Messungen, welche bei konstant gehaltenen Temperaturen durchgeführt werden, können als

¹Messung von Inertmaterial (z.B. Korund) gleicher Masse mit gleichem Messregime

statische Messungen bezeichnet werden. Anschließend wird die Prüfatmosphäre auf Argon umgeschaltet und infolge des somit schlagartigen Absenkens des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenden Atmosphäre, gibt die Probe unter Wärmeaufnahme (endotherme Reaktion) ihren Sauerstoff ab. Ist dieser vollständig abgegeben und die Entladung abgeschlossen, wird die Prüfatmosphäre auf Luft umgeschaltet, wodurch sich die Probe unter Wärmeabgabe (exotherme Reaktion) wieder mit Sauerstoff belädt. Nachdem dieser Messzyklus durchlaufen ist, wird unter Luft auf die nächsthöhere Zieltemperatur aufgeheizt und das Messregime beginnt von vorn.

Die bei jeder Be- beziehungsweise Entladereaktion freiwerdende oder aufgenommene Gesamtwärme Q ergibt, auf die umgesetzte Sauerstoffmenge n_{O_2} bezogen und Gleichung 4.2 entsprechend, die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ der Reaktion bei der jeweiligen Temperatur.

$$\Delta_R H = \frac{Q}{n_{O_2}} \quad (4.2)$$

Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität der Keramiken kann ebenfalls mithilfe der im Anhang A.1 auf Seite 111 vorgestellten Simultanen Thermoanalyse bestimmt werden. Hierbei wird über die Differenzkalorimetrie, in Analogie zur Bestimmung der Reaktionswärme, die bei der Aufheizung der Proben aufgenommene Wärme ermittelt. Nach Gleichung 4.3 kann anschließend bei Kenntnis der Temperaturänderung ΔT und der Masse m , die Wärmekapazität c_p der Probe berechnet werden. Wird dies in verschiedenen Temperaturbereichen durchgeführt, ist es möglich, eine temperaturabhängige, spezifische Wärmekapazität zu bestimmen.

$$c_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (4.3)$$

Diese Methode erweist sich allerdings aufgrund von Geräte- beziehungsweise Kalibrierungsfehlern als sehr ungenau, weswegen die Einbeziehung einer Referenzprobe bekannter Wärmekapazität hilfreich ist. Als Referenzproben eignen sich inerte Stoffe wie Korund, Zinkoxid oder Magnesiumoxid. Die Referenz wird mit dem selben Regime gemessen, wie die Probe, die entsprechende Leermessung abgezogen und anschließend die spezifische Wärmekapazität nach Gleichung 4.4 bestimmt.

$$c_{p_{\text{Probe}}}(T_i \dots T_{i+1}) = \frac{\int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_{\text{Probe}}(t) dt}{\int_{t_i}^{t_{i+1}} \dot{Q}_{\text{Referenz}}(t) dt} \cdot \frac{m_{\text{Referenz}}}{m_{\text{Probe}}} \cdot \frac{(T_i + T_{i+1})}{2} \cdot c_{p_{\text{Referenz}}} \quad (i \in \mathbb{N}) \quad (4.4)$$

In dieser Arbeit werden die Messungen in 50 K-Schritten im Bereich von 470 ... 1010 °C bei einer Heizrate von 25 K/min und jeweiligen Haltezeiten zwischen den Temperaturerhöhungen von 5 min durchgeführt. Jede Messung eines Temperaturabschnittes wird dreimal wiederholt und aus den drei Einzelwerten jeweils das arithmetische Mittel gebildet. Der angegebene Fehler dieser Methode ist mit $\pm 1,45\%$ die größte festgestellte Abweichung bei der Messung von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit bekannter spezifischer Wärmekapazität im genannten Temperaturbereich. Als Referenz wird bei allen Messungen ZnO mit ebenfalls bekannter spezifischer

Wärmekapazität verwendet. Problematisch erweist sich bei der Messung an den Reaktiven Oxidkeramiken, dass diese, im Gegensatz zu Inertmaterialien, auf fast jede Temperaturänderung mit Veränderungen in ihrer Zusammensetzung beziehungsweise ihres Phasenbestandes reagieren, was zur Verfälschung der Ergebnisse an sich führen kann oder deren Interpretation erschwert.

Ermittlung der Reaktionstemperaturen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck

Die Sauerstoffaufnahme und -abgabe der Reaktiven Oxidkeramiken wird neben der Temperatur durch den Sauerstoffpartialdruck der umgebenen Atmosphäre bestimmt. Diesen Zusammenhang zu untersuchen, sollen die benötigten Reaktionstemperaturen bei der Sauerstoffseparation in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck mithilfe der leicht modifizierten Simultanen Thermoanalyse aus Anhang A.1 auf Seite 111 bestimmt werden. Dazu wird, wie in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt, vor dem Einlassventil des Messgeräts eine Gas-Mischeinheit angebracht. Diese erlaubt es, rechnergesteuert verschiedene Mischungsverhältnisse zwischen Argon und Sauerstoff und somit jeden beliebigen Sauerstoffpartialdruck des Prüfgases zwischen 0 ... 1000 mbar einzustellen. Zur Kontrolle des eingestellten Sauerstoffpartialdrucks ist am Gasauslass des Messgeräts ein Sauerstoffanalysator angebracht, welcher den Sauerstoffgehalt (0 ... 100 Vol.-%) des Prüfgases detektiert². Wird die Probe unter verschiedenen Sauerstoffgehalten des Prüfgases aufgeheizt, findet in Abhängigkeit dieser bei verschiedenen Temperaturen die jeweilige Reaktion statt, welche durch Wärmestrom- und Masseänderungen detektiert werden kann. Die Aufheizrate beträgt in dieser Arbeit stets 10 K/min.

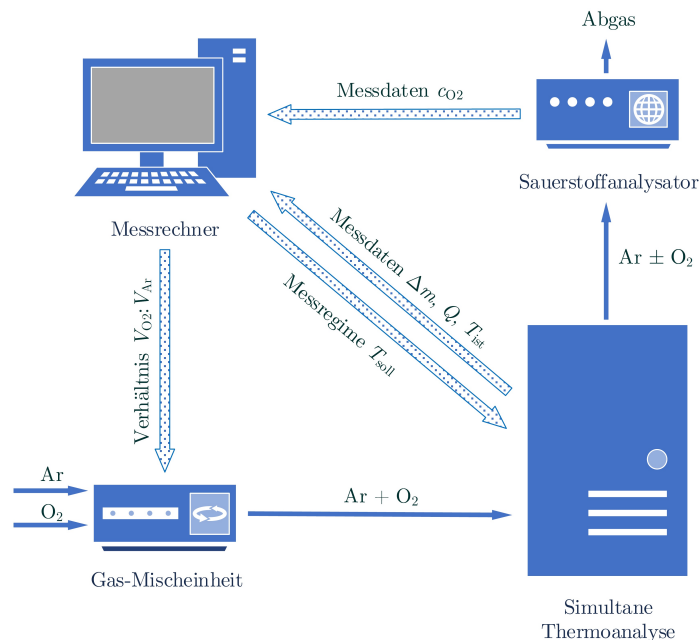


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der modifizierten Thermoanalyse mit vorgeschalteter Gas-Mischeinheit und nachgeschaltetem Sauerstoffanalysator

²Da die Probenmenge in der STA lediglich 40 mg beträgt, ist die Menge des aufgenommenen oder abgegebenen Sauerstoffs im Vergleich zum Analysegasstrom irrelevant gering.

Geschwindigkeitsbestimmung der Ent- und Beladereaktionen

Die Bestimmung der Ent- und Beladegeschwindigkeiten erfolgt durch die Differential-Thermogravimetrie (dTG), welche wiederum ein Bestandteil der Simultanen Thermoanalyse aus Anhang A.1 auf Seite 111 ist. Hierbei wird die Probe in Luft auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt, die Temperatur gehalten (statische Messung) und anschließend das Analysegas auf Argon umgeschaltet, woraufhin die Entladung der Keramik einsetzt. Ist diese entladen, wird das Analysegas wieder auf Luft umgeschaltet und die Beladung setzt ein. Sobald keine Massezunahme mehr zu verzeichnen ist, wird die Keramik auf eine höhere Temperatur aufgeheizt und der Messzyklus beginnt von vorn. Die Messungen werden bei verschiedenen Temperaturen wiederholt. So lässt sich nach Abzug einer Leerkurve des gleichen Messregimes und der Ableitung der erhaltenen Masseänderungskurve nach der Zeit eine dTG-Kurve erzeugen. Die Extrempunkte dieser dTG-Kurve geben anschließend die maximale Ent- beziehungsweise Beladegeschwindigkeit bei der jeweiligen Temperatur wieder. Mithilfe dieser Methode ist es möglich, die verschiedenen Reaktiven Oxidkeramiken hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten relativ zu vergleichen.

Untersuchung der Mehrzyklenstabilität

Eine Betrachtung der Zyklenstabilität kann ebenfalls mit der Simultanen Thermoanalyse aus Anhang A.1 auf Seite 111 erfolgen. Hierzu werden die Proben auf eine bestimmte Zieltemperatur aufgeheizt, welche während der gesamten Messung konstant gehalten wird (statische Messung). Anschließend wird die Prüfatmosphäre in vorher definierten Zeitintervallen permanent zwischen Argon und Luft gewechselt. Dies führt dazu, dass sich die Keramik in Argon ent- und in Luft wieder belädt.

Die bei dieser Methode aufgezeichneten Wärmestrom- und Massesignale geben Aufschluss darüber, inwieweit eine Mehrzyklenstabilität der untersuchten Probe gegeben ist. Dies ist der Fall, wenn sich nach einer „Einfahrphase“ von wenigen Zyklen ein gleichbleibendes Bild der Messkurven darstellt.

Untersuchung des Einflusses korrosiver Gase

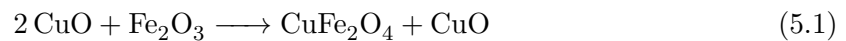
Die Untersuchung des Einflusses möglicher korrosiver Gase lässt sich durch thermogravimetrische Untersuchungen nachweisen. Hierbei werden die zu untersuchenden Proben in der Simultanen Thermoanalyse aus Anhang A.1 auf Seite 111 einer korrosiven Gasatmosphäre (z.B. CO_2) ausgesetzt und mit einer Heizrate von 10 K/min bis 1100 °C aufgeheizt. Sollten sich Korrosionsprodukte bilden, wäre dies durch eine Masseänderung der Probe zu erkennen.

5 Das System Cu-Fe-O als Mustersystem

5.1 Präparation und Reaktionen zur Sauerstoffseparation

Präparation der CF_b-Keramik

Die Präparation des vollständig beladenen Grenzzustands der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (CF_b) soll in Luft nach Gleichung 5.1 ablaufen und die Ausgangsstoffe Tenorit (CuO) und Hämatit (Fe₂O₃) zur dem Mustersystem entsprechenden Keramik, bestehend aus CuFe₂O₄ und CuO im stöchiometrischen Verhältnis 1:1, reagieren.



Per STA-Messung werden, wie der Abbildung 5.1 zu entnehmen ist, zwei stark endotherme Effekte bei der Sinterung der Ausgangsmischung bei ca. 800 beziehungsweise 1050 °C festgestellt. Ersterer ist mit einer geringen Masseabnahme von rund 0,4 % und letzterer mit ungefähr 4,6 % verbunden.

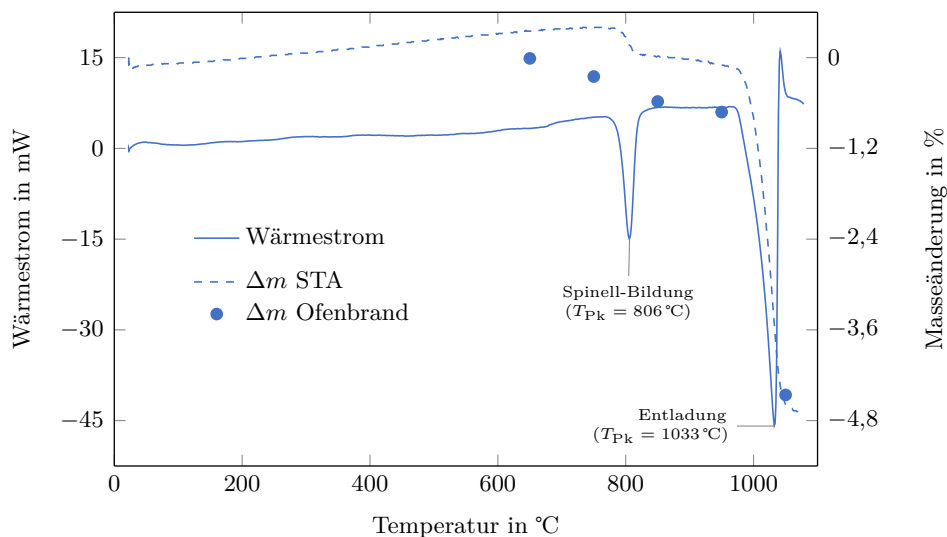


Abbildung 5.1: Simultane Thermoanalyse zur Präparation der beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (Ausgangsmischung: 2 CuO + Fe₂O₃; Analysegas: Luft) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Anhand von Brennversuchen bei verschiedenen Temperaturen und anschließenden Phasenanalysen der so hergestellten Keramiken kann der endotherme Effekt bei 805 °C eindeutig der Spinell-Bildung nach Gleichung 5.1 zugeordnet werden. Somit liegen, wie dem Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme aus Abbildung 5.2 entnommen werden kann, infolge dieser Reaktion bei 850 °C entsprechend des Präparationsziels ausschließlich der tetragonale

Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit in der Keramik vor.

Bei 950 °C wandelt sich ein Teil des tetragonalen Spinells in sein kubisches Pendant sowie kubischen Magnetit um. Diese drei Phasen klar voneinander abzutrennen ist kaum möglich, da sie prinzipiell alle Kupfer-Eisen-Spinelle darstellen, die sich in ihrem Kupfergehalt und ihrer Konzentration der oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen unterscheiden. Diese Ionen bewirken aufgrund des JAHN-TELLER-Effektes eine Streckung des Spinells in Richtung seiner c-Achse. Je größer die Konzentration der dazu beitragenden Cu^{2+} -Ionen im Kristallgitter ist, desto stärker ist das tetragonale Kristallsystem ausgebildet [82]. Es kann geschlussfolgert werden, dass die drei detektierten Spinelle mit zunehmender Temperatur infolge einer abnehmenden oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen-Konzentration wie folgt entstehen: t-CuFe₂O₄ ... c-CuFe₂O₄ ... c-Fe₃O₄/c-Fe₂O₃. Die überschüssigen Kupferionen gehen dementsprechend in CuO über. Es kommt erschwerend hinzu, dass der kubische Magnetit (c-Fe₃O₄) sehr leicht mit dem ebenfalls kubischen Maghemit (c-Fe₂O₃) verwechselt werden kann. Letzterer kristallisiert in der nahezu selben Struktur wie der Magnetit, weist jedoch zum Ladungsausgleich Eisen-Leerstellen in den Oktaederlücken auf [83].

Weiterhin zeigt sich, dass bei 1050 °C lediglich Magnetit beziehungsweise Maghemit zu finden ist. Jedweder tetragonale oder kubische Kupfer-Eisen-Spinell ist verschwunden. Als Entladungsbeziehungsweise Zersetzungsprodukte können Kupfer-Eisen-Delafossit und Cuprit detektiert werden.

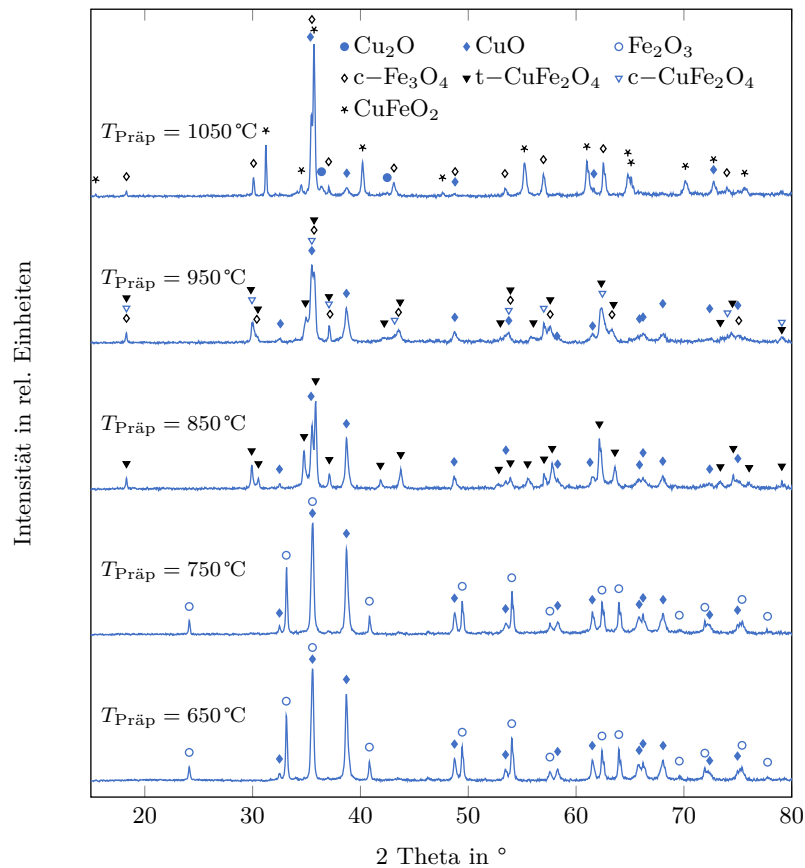


Abbildung 5.2: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Ausgangsmischung: 2 CuO + Fe₂O₃; Präparationsatmosphäre: Luft)

Präparation der CF_e-Keramik

Den vollständig entladenen Grenzzustand der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (CF_e) stellt im idealen Fall der reine Kupfer-Eisen-Delafossit (CuFeO₂) dar. Daher wird versucht, ihn mithilfe einer Festkörperreaktion aus den Ausgangsstoffen Cuprit (Cu₂O) und Hämatit (Fe₂O₃) nach Gleichung 5.2 in Argonatmosphäre zu präparieren.

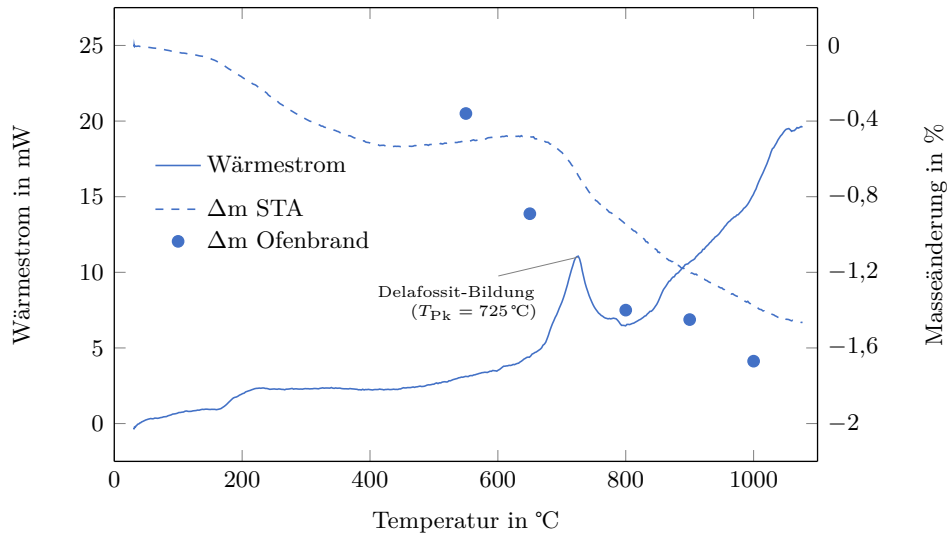
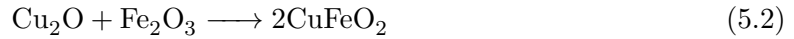


Abbildung 5.3: Simultane Thermoanalyse zur Präparation der entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (Ausgangsmischung: Cu₂O + Fe₂O₃; Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Die STA-Messung zeigt in Abbildung 5.3 einen deutlichen exothermen Effekt bei 725 °C, welcher mit steigender Temperatur eine Masseabnahme nach sich zieht. Dieser Masseverlust kann zudem durch Ofenbrandversuche mit Probenmassen von ca. 1,5 g tendenziell bestätigt werden.

Die Phasenanalysen der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Proben ergeben entsprechend der Abbildung 5.4 eine beginnende Delafossit-Bildung bei 650 °C und eine abgeschlossene bei 800 °C. Somit kann geschlussfolgert werden, dass der exotherme Effekt bei 725 °C die Delafossit-Bildung im Sinne der Gleichung 5.2 anzeigt.

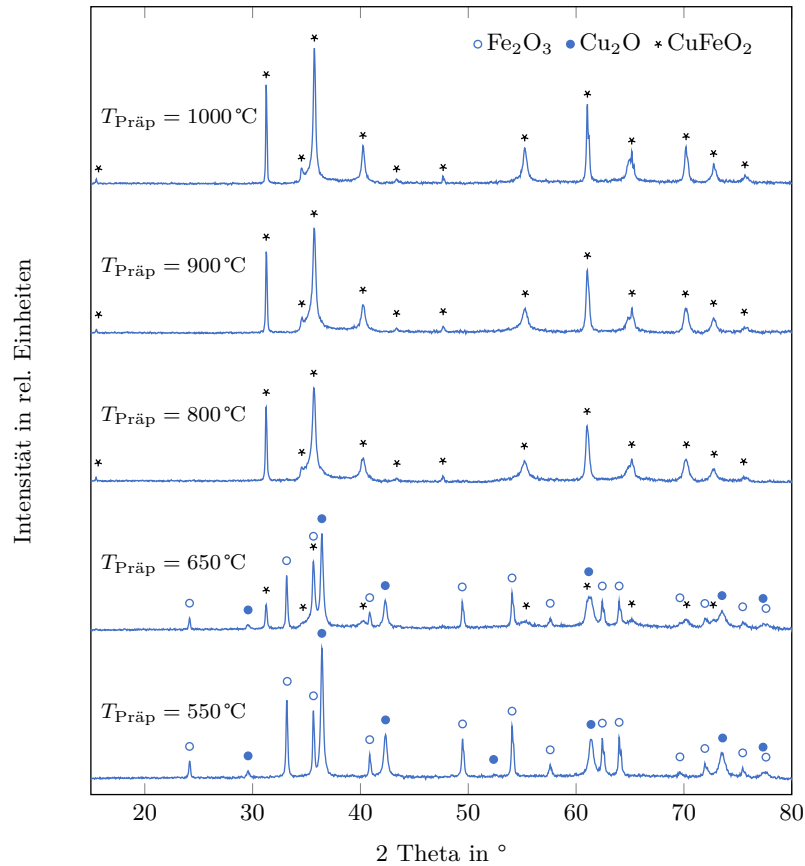
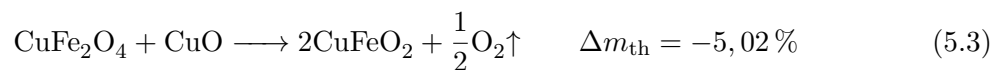


Abbildung 5.4: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Ausgangsmischung: Cu₂O + Fe₂O₃; Präparationsatmosphäre: Argon)

Entladung der CF_b-Keramik

Die Entladung der vollständig beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O soll nach Gleichung 5.3 ablaufen und mit einer theoretischen Masseabnahme von 5,02 % einhergehen.



Die Untersuchung der Entladung wird zunächst mithilfe der Simultanen Thermoanalyse unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hierbei zeigt sich, wie der Abbildung 5.5 entnommen werden kann, ein stark endothermer Effekt bei rund 1000 °C, welcher mit einem Masseverlust der Probe von etwa 5,0 % verbunden ist. Ofenbrandversuche zur Entladung in Argon erbringen ein ähnliches Ergebnis. Bei 900 °C ist eine Masseabnahme von 4,4 % und bei 1000 °C von 5,1 % zu verzeichnen. Beim Vergleich der Masseänderungskurve der STA mit den Messwerten aus den Ofenbränden zeigt sich eine Verschiebung ersterer in Richtung größerer Temperaturen. Diese Verschiebung ist zum einen auf die Reaktionsträgheit der Keramik und zum anderen auf den dynamischen Charakter der Messmethode zurückzuführen (stetiger Temperaturanstieg von 10 K/min), wohingegen der Ofenbrand von statischer Natur ist (Zieltemperatur für eine Dauer von 1,5 h gehalten).

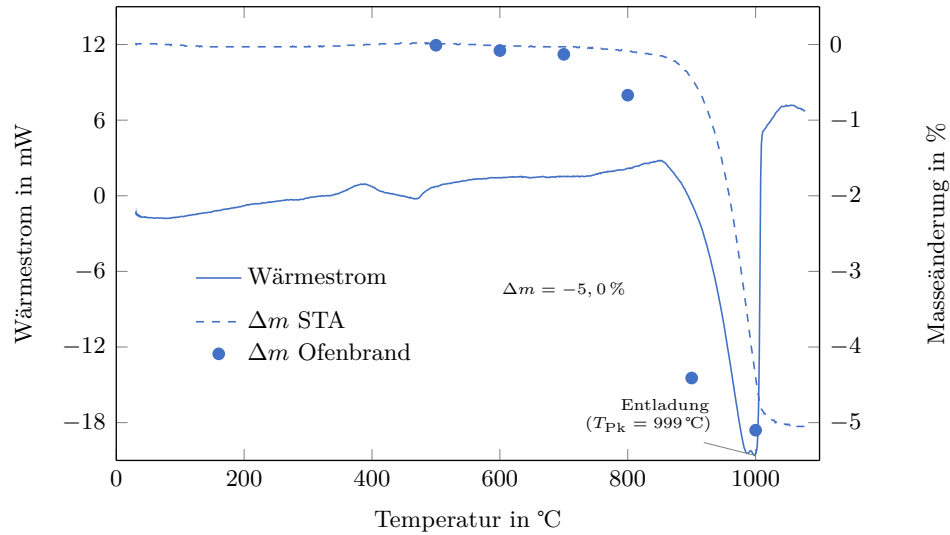


Abbildung 5.5: Simultane Thermoanalyse zur Entladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

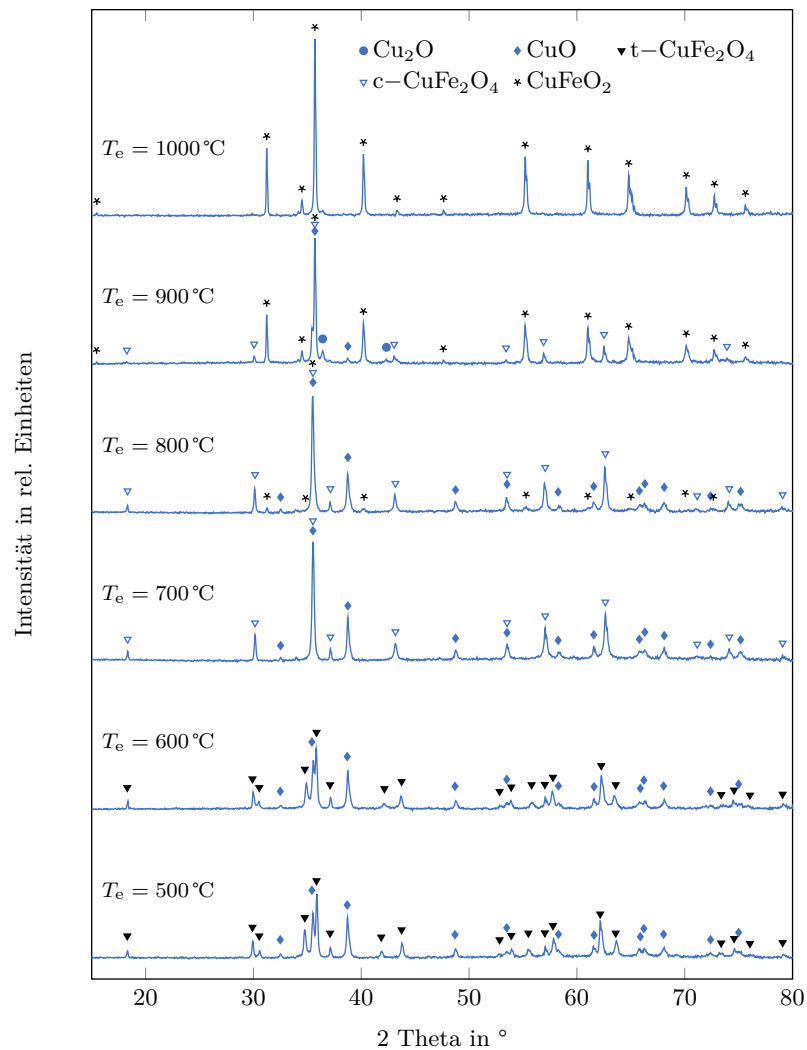
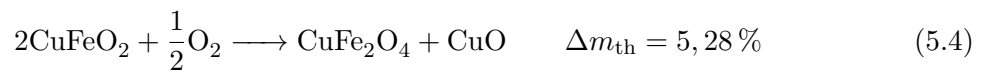


Abbildung 5.6: XRD-Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (Entladeatmosphäre: Argon)

Die Phasenanalyse zeigt in Abbildung 5.6, dass sich bei 700 °C zunächst aus dem tetragonalen, der kubische Kupfer-Eisen-Spinell bildet. Ein Grund hierfür könnte, wie in Abschnitt 5.1 schon ausführlicher erklärt, in einer Kupfer-Verarmung des Spinells liegen. Der Modifikationswechsel ist mit einer nicht nennenswerten Masseänderung verbunden (Δm Ofenbrand in Abbildung 5.5). Dies bedeutet, dass kaum Sauerstoffabgabe vonstatten geht und diese Strukturänderung vermutlich thermisch initiiert ist. Ab 800 °C beginnt sich allmählich der angestrebte Delafossit (CuFeO_2) zu bilden und die Keramik somit bis 1000 °C vollständig zu entladen.

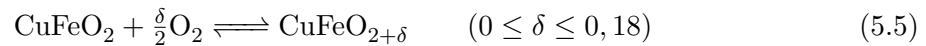
Beladung der CF_e -Keramik

Die Beladung des Kupfer-Eisen-Delafossits mit Sauerstoff soll nach Gleichung 5.4 ablaufen und mit einer theoretischen Massezunahme von 5,28 % verbunden sein.

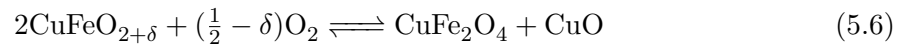


Die Auswertung der STA-Messung zur Beladung in Abbildung 5.7 zeigt einen klaren exothermen Effekt bei 513 °C, welcher von einer zweistufigen Massezunahme von insgesamt 5,1 % begleitet wird.

Der erste, steilere Teil der Sauerstoffaufnahme zeigt einen nach [84] stattfindenden überstöchiometrischen Sauerstoffeinbau in die planaren Kupferschichten des Delafossits nach Gleichung 5.5.



Der zweite und sich durch einen flacheren Anstieg der Masseänderungskurve darstellende Teil der Sauerstoffaufnahme lässt sich gemäß Gleichung 5.6 auf die oxidative Zersetzung der Keramik zu den gewünschten Beladeprodukten Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit zurückführen.



Dies zu untermauern, sind in Abbildung 5.8 Phasenanalysen von Beladeversuchen der CuFeO_2 -Keramiken bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. In Anbetracht der STA-Messung in Verbindung mit dem Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme kann festgehalten werden, dass die Beladung der vollkommen entladenen Keramik bei 700 °C abgeschlossen ist.

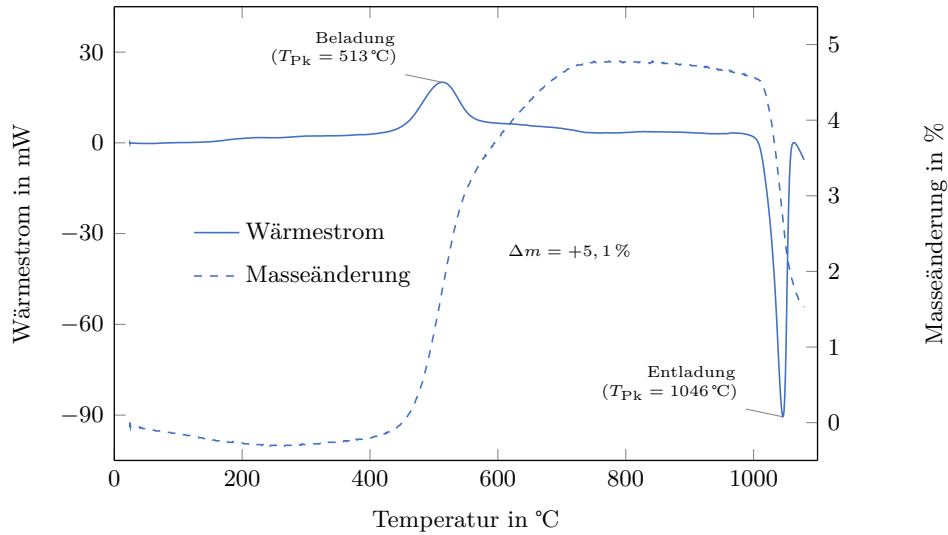


Abbildung 5.7: Simultane Thermoanalyse zur Beladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (Analysegas: Luft)

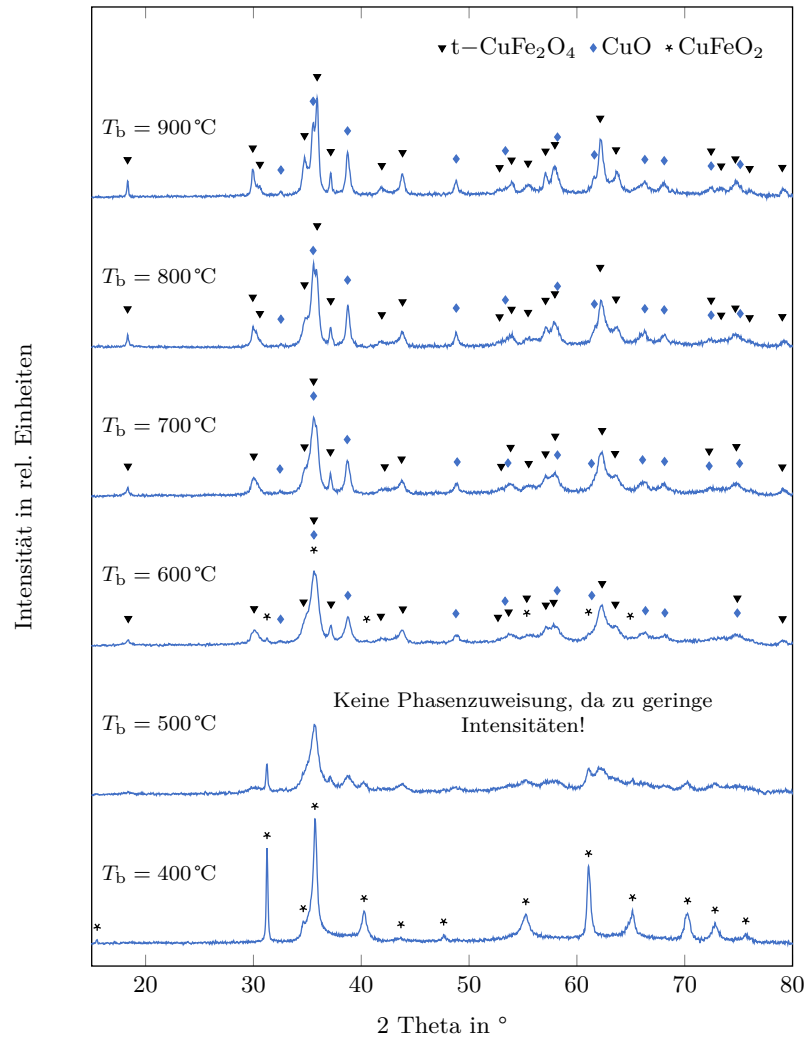


Abbildung 5.8: XRD-Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O (Beladeatmosphäre: Luft)

Zusammenfassung

Die Reaktive Kupfer-Eisen-Oxidkeramik kann in beiden Beladezuständen - beladen und entladen - über eine Festkörperreaktion der pulverförmigen Ausgangsstoffe Hämatit und Tenorit in Luft bei 850 °C beziehungsweise Hämatit und Cuprit in Argon bei 800 °C präpariert werden. Als Mustersystem entsprechen die präparierten Phasenbestände denen im Abschnitt 3.3 beschriebenen. So stellen sich diese im beladenen Zustand als Zweiphasenkeramik, bestehend aus Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit, und im entladenen Zustand als reiner Kupfer-Eisen-Delafoffit dar.

Für die Entladung der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik wird eine Temperatur von 1000 °C benötigt, welche mit einer gemessenen Masseabnahme von bis zu 5,1 % einhergeht. Die Beladung kann ab einer Temperatur von 700 °C als abgeschlossen angesehen werden und wird von einer Massezunahme von 5,1 % begleitet. Da sich die Phasenbestände der jeweils durch Entladung beziehungsweise Beladung erzeugten Keramiken mit denen der in diesen Beladezuständen präparierten decken, kann davon ausgegangen werden, dass das System Cu-Fe-O ein vollständig reversibel arbeitendes System zur Sauerstoffseparation darstellt.

5.2 Untersuchung der Reaktionsabfolge im System Cu-Fe-O

Die Reaktionsabfolge bei der **Beladung** der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik – die Reaktion des Kupfer-Eisen-Delafoffits zu Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit – ist, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, weitestgehend bekannt.

Vielmehr stellt sich die Frage nach den ablaufenden Prozessen und Reaktionen bei der **Entladung** der Keramik, welche durch die Reaktion der Zweiphasenkeramik Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit zu Delafoffit gekennzeichnet ist. Da die Entladung endotherm ist und somit nur unter Energieaufwendung stattfinden kann, ist sie maßgeblich entscheidend für die Gesamteffizienz der Reaktiven Oxidkeramiken. Aus diesem Grund ist es von Bedeutung zu verstehen, welche Vorgänge innerhalb der Keramik während der Entladung stattfinden, um aus den gewonnenen Erkenntnissen Schlussfolgerungen für eine Optimierung des Systems ziehen zu können.

Makroskopisch betrachtet lässt sich feststellen, dass die Entladung in Form einer Entladungsfront von außen nach innen in die Reaktive Oxidkeramik vordringt. Die Abbildung 5.9 zeigt die Bruchfläche einer Tablette aus vormals beladener Kupfer-Eisen-Oxidkeramik, welche in Argon bei 900 °C teilweise entladen ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass es einen porösen Randbereich und einen dichteren Kernbereich innerhalb der Tablette gibt. Der Randbereich ist entladen (Delafoffit), wohingegen der Kernbereich noch beladen (Spinell und Tenorit) ist. Zwischen diesen beiden Bereichen befindet sich demzufolge die Entladefront, an der der Sauerstoff an die Gasphase abgegeben wird und anschließend durch das Porensystem des schon entladenen Teils der Keramik herausdringt. Allerdings besteht hierbei das logische Problem, dass der nun im Porenraum befindliche Sauerstoff eigentlich den Delafoffit wieder zu Spinell und Tenorit umsetzen müsste. Jedoch ist anzunehmen, dass die Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen Porenraum der Keramik und der die Keramik umgebener Atmosphäre ausreicht, den Sauerstoff aus den Poren zu „saugen“, bevor diese Reaktion stattfinden kann.

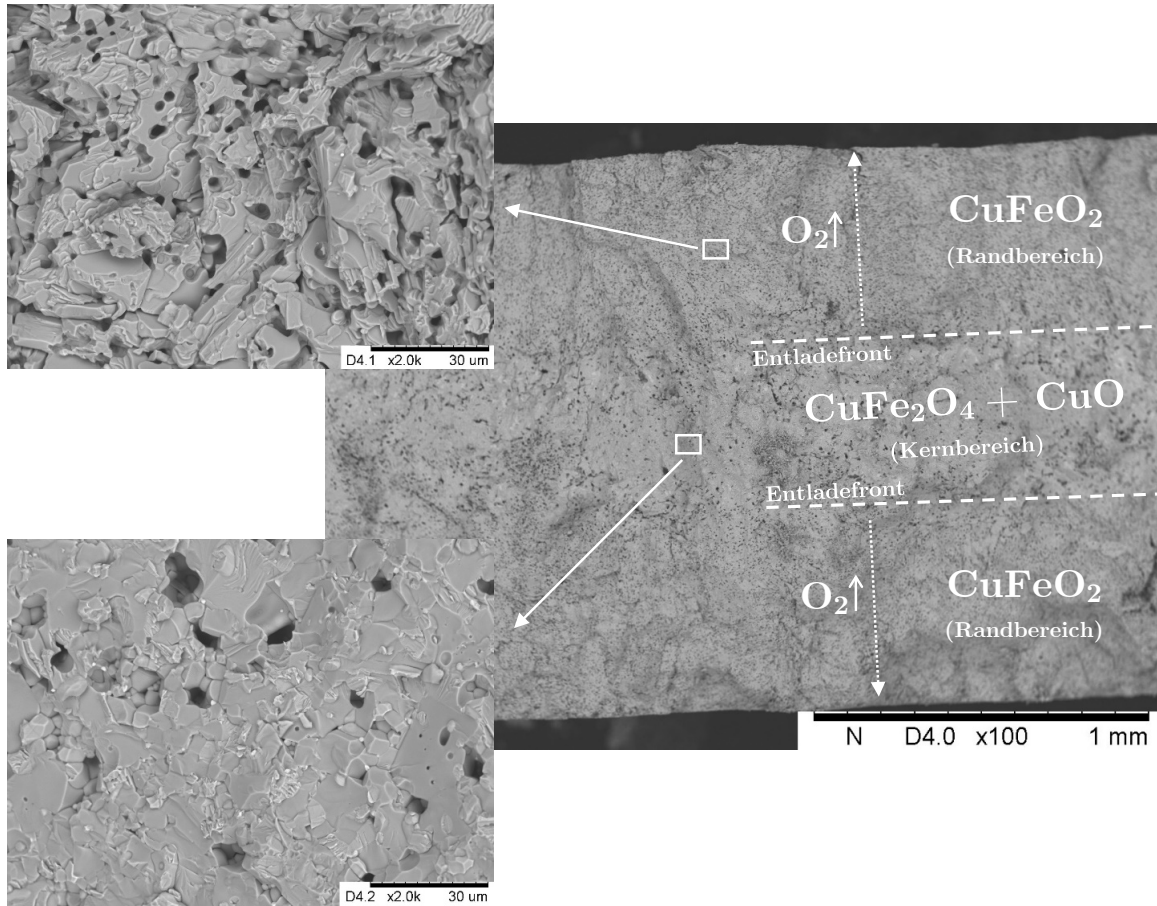


Abbildung 5.9: Bruchfläche einer teilentladenen Kupfer-Eisen-Oxidkeramik; oben links: entladener Randbereich aus Kupfer-Eisen-Delafoisit; unten links: beladener Kernbereich aus Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit (Ausgangszustand: Tablette aus vollständig beladener Kupfer-Eisen-Oxidkeramik; Entladeatmosphäre: Argon; Entladetemperatur $T_e = 900^\circ\text{C}$; Sauerstoffaustritt nach oben und unten; rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: links x2000, rechts x100)

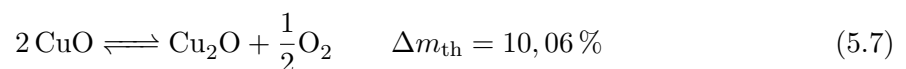
Um die einzelnen Vorgänge während der Entladung besser zu verstehen, werden nachfolgend zunächst die Einzelphasen Tenorit und Kupfer-Eisen-Spinell auf ihre jeweilige Möglichkeit der Sauerstoffabgabe hin betrachtet, um anschließend die in deren vorteilhafter Kombination stattfindenden Effekte besser nachvollziehen und verstehen zu können.

5.2.1 Einzelphasen Tenorit und Kupfer-Eisen-Spinell

Tenorit

Der Tenorit und damit das sich nach Gleichung 5.7 darstellende Redox-System $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ist hinreichend untersucht worden [85] und kann somit an sich und bezüglich seiner Eigenschaften zur Sauerstoffseparation [86] als bekannt angesehen werden.

Die theoretische Sauerstoffspeicherkapazität beträgt 10,06 %, bezogen auf den beladenen Zustand. Eine Simultane Thermoanalyse zur Entladung des Tenorits zeigt eine Entladetemperatur von 1050°C mit einem Masseverlust von 10,14 % (s. Abb. A.1 S. 113).



Kupfer-Eisen-Spinell

Laut *Tang et al.* [87] ist die formelle Zusammensetzung CuFe_2O_4 des Kupfer-Eisen-Spinells nicht auf konventionellem Weg der Festkörperpräparation zu erreichen. Der Spinell würde immer einen Eisenüberschuss und die ungefähre Zusammensetzung von $\text{Cu}_{0,96}\text{Fe}_{2,04}\text{O}_4$ aufweisen. Weiterhin sind die Zusammensetzung sowie die Kationenverteilung und die sich daraus ergebenden Eigenschaften des Kupfer-Eisen-Spinells stark von den Präparations- und Umgebungsbedingungen abhängig. Daher soll das molare Cu-Fe-Verhältnis des in der Zweiphasenkeramik neben Tenorit in dieser Arbeit verwendeten Kupfer-Eisen-Spinells zunächst bestimmt werden. Eine Präparation des Spinells in Luft bei 850°C mit einem idealen Verhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Fe}} = 1 : 1$ (CuFe_2O_4) ergibt in der Phasenanalyse Reste ungebundenen Tenorits, was bedeutet, dass der Spinell als kupferarme Variante vorliegt. Darum wird der Kupfergehalt so lange verändert, bis ausschließlich das gewünschte Reaktionsprodukt und keinerlei Ausgangsstoffe mehr in der Keramik gefunden werden. Dies ist bei einem Verhältnis von $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Fe}} = 0,925 : 2,075$ der Fall (s. Abb. A.2 S. 113), wodurch eine annähernde Zusammensetzung von $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$ angenommen werden kann.¹

Es stellt sich hierbei allerdings die Frage, welchen Oxidationszustand das Eisen im Spinell einnimmt. Dieser bestimmt den Sauerstoffgehalt ($4 \pm \delta$) der Keramik und somit die Sauerstoffspeicherkapazität. Im Folgenden werden zwei mögliche Varianten vorgestellt.

Variante I - Kupfer liegt als X-Kation, Eisen als X- und Z-Kation des inversen Kupfer-Eisen-Spinells vor. Dies stellt somit eine Übergangsform hin zum Magnetit (Fe_3O_4) dar, worin Eisen drei- und zweiwertig vorkommt.



Variante II - Kupfer liegt wiederum als X-Kation, Eisen allerdings nur als Z-Kation und somit ausschließlich dreiwertig vor. Zum Ladungsausgleich entstehen unbesetzte Oktaederlücken im Spinell, was einen Übergang hin zum Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) darstellen würde.



Im Gegensatz zum Tenorit besteht die Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells aus mehreren Teilen. Wie der Simultanen Thermoanalyse aus Abbildung 5.10 entnommen werden kann, liegt eine Folge von drei endothermen Effekten vor. Zur Untersuchung der ablaufenden Prozesse werden Proben des Spinells jeweils oberhalb der detektierten Effekttemperaturen in Argon getempert und diese anschließend röntgendiffraktometrisch analysiert. In Abbildung 5.11 ist der Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme dargestellt.

¹Bei all diesen Versuchen sind die Gehalte der verwendeten Ausgangsstoffe (vgl. Tab. 4.1) mit eingerechnet.

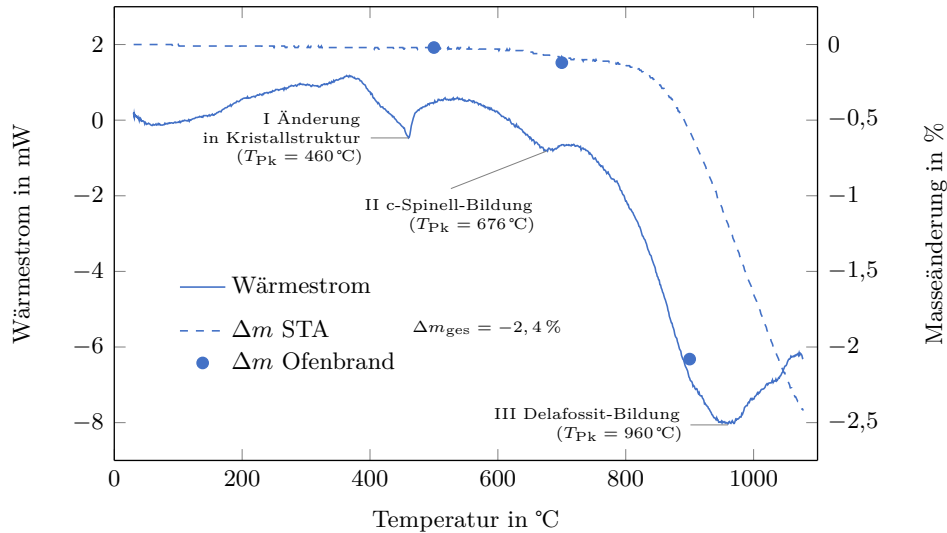


Abbildung 5.10: Simultane Thermoanalyse zur Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells (Ausgangsmaterial: $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$; Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand in Argon

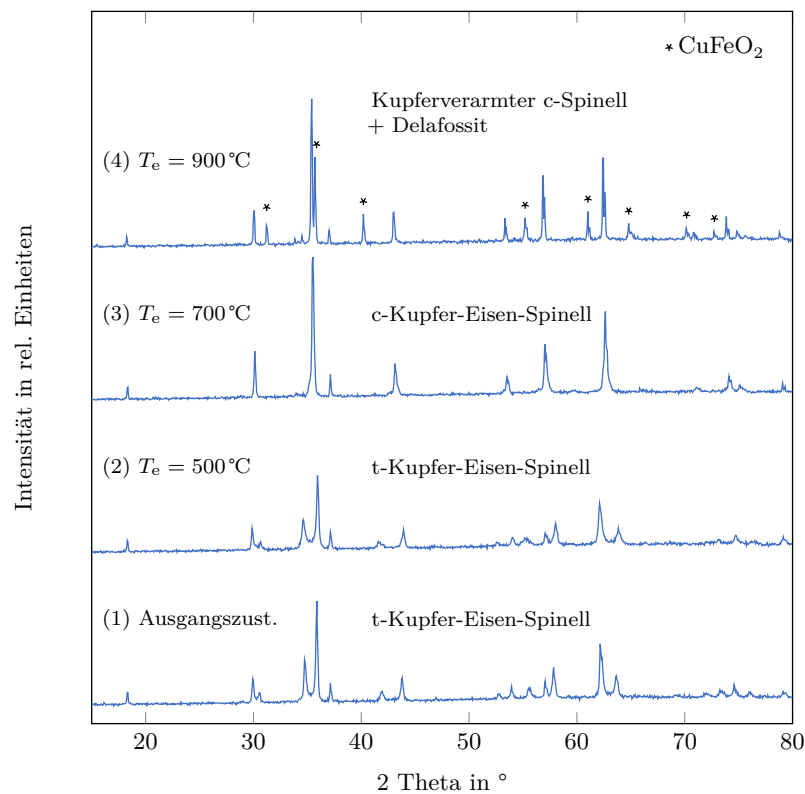


Abbildung 5.11: XRD-Vergleich des bei verschiedenen Temperaturen entladenen Kupfer-Eisen-Spinells (Ausgangsmaterial: $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$; Entladeatmosphäre: Argon)

Der erste Effekt bei 460 °C zeigt womöglich eine Änderung innerhalb des Kristallgitters des inversen tetragonalen Spinells an. Bei der Betrachtung der Lage der Hauptpeaks der aufgenommenen Diffraktogramme in Abbildung 5.12 fällt eine geringe Verschiebung dieser zwischen dem Ausgangszustand und der bei 500 °C getemperten Probe auf. Aufgrund des JAHN-TELLER-Effektes, welcher durch Cu^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen des Spinells

hervorgerufen wird und somit zu einer Streckung der Elementarzelle in Richtung der c-Achse führt, besitzt der Spinell bei niedrigen Temperaturen eine tetragonale Kristallstruktur [87]. Die Konzentration der Kupferionen auf den Oktaederplätzen bestimmt die Ausprägung der tetragonalen Verzerrung des Kristallgitters. Somit kann davon ausgegangen werden, dass sich diese bei 460 °C ändert. Diese Annahme wird durch die Bestimmung der Gitterkonstanten der Proben bekräftigt. So ist der Tabelle 5.1 zu entnehmen, dass der Kupfer-Eisen-Spinell nach der Entladung bei 500 °C im Vergleich zum Ausgangszustand leicht gestreckt beziehungsweise „tetragoner“ ist, da die Gitterkonstante c größer wird.

| T_e [°C] | a [nm] | c [nm] | Kristallsystem |
|-----------------|----------|----------|----------------|
| Ausgangszustand | 0,5847 | 0,8623 | tetragonal |
| 500 | 0,5827 | 0,8658 | tetragonal |
| 700 | 0,8385 | - | kubisch |

Tabelle 5.1: Gitterkonstanten des Kupfer-Eisen-Spinells nach seiner Entladung bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Abb. 5.12)

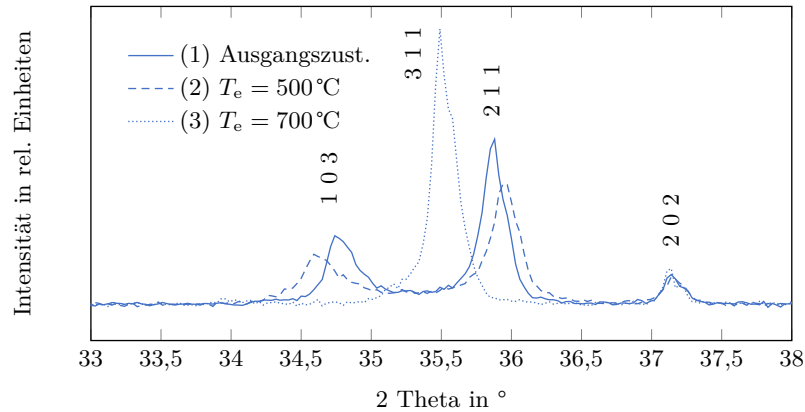


Abbildung 5.12: Vergleichende Diffraktogrammausschnitte des Kupfer-Eisen-Spinells mit Lageverschiebung der Hauptpeaks infolge der Entladung (Ausgangsmaterial: $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$; Entladeatmosphäre: Argon)

Im zweiten Teilschritt findet der eigentliche Modifikationswechsel vom tetragonalen zum kubischen Kupfer-Eisen-Spinell bei einer Temperatur von 676 °C statt. Dieser geht mit einer minimalen Sauerstoffabgabe einher, welche eventuell durch den HEDVALL-Effekt hervorgerufen wird. Dieser beschreibt unter anderem eine erhöhte Reaktivität eines Stoffes im Moment beziehungsweise im Temperaturbereich eines Strukturwechsels, was wiederum in diesem Fall einen erhöhten Sauerstoff-Dampfdruck des Spinells zur Folge haben kann.

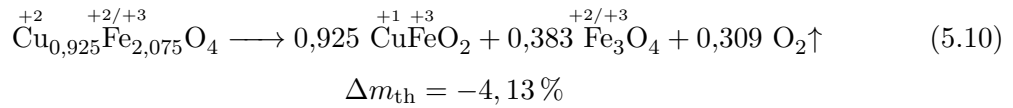
Der dritte Teilschritt ist die Bildung des Kupfer-Eisen-Delafossits, was die eigentliche Entladereaktion darstellt. Neben des entstandenen Delafossits befindet sich weiterhin ein kubischer Spinell in der Probe. Diesen zu bestimmen, ist allerdings nicht ganz einfach. Problematisch ist hier wieder die Tatsache, dass der kubische Kupfer-Eisen-Spinell eine annähernd identische Kristallstruktur zu Magnetit (Fe_3O_4) oder Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) besitzt. Zudem können diese drei Phasen feste Lösungen beziehungsweise Mischkristalle miteinander bilden, was eine röntgendiffraktometrische Abgrenzung derselben deutlich erschwert.

In der Annahme, dass sämtliches Cu^{2+} nach der Entladereaktion zu Cu^+ reduziert wird und alles Kupfer ausschließlich im Delafossit gebunden vorliegt, kann es sich bei dem verbleibenden Spinell nur um Magnetit oder Maghemit handeln. Demzufolge gibt es vier verschiedene Kombinationsmöglichkeiten, wie die Entladung des kubischen Kupfer-Eisen-Spinells ablaufen könnte.

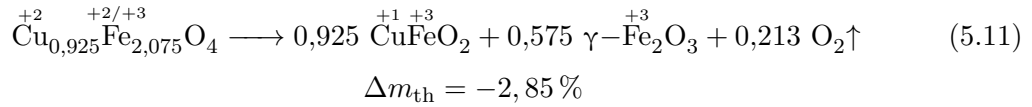
Entweder sind die Ausgangsstoffe magnetit- oder maghemitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell und die Reaktionsprodukte entweder Delafossit und Magnetit oder Delafossit und Maghemit. Nachfolgend ist eine Auflistung dieser möglichen Kombinationen mit den theoretischen Masseänderungen infolge der Sauerstoffabgabe angegeben. Ein Vergleich dieser mit den gemessenen Masseänderungen lässt eventuell anschließend eine Vermutung zu, nach welchem Schema die Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells am wahrscheinlichsten ablaufen wird.

Kombinationsmöglichkeiten bei der Entladung der Einphasenkeramik $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$:

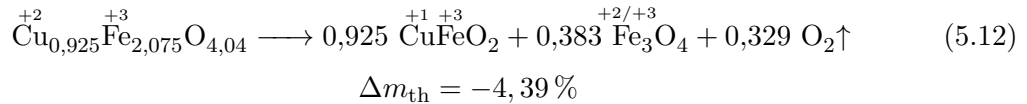
a) Magnetitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell (Gl. 5.8) reagiert zu Delafossit und Magnetit:



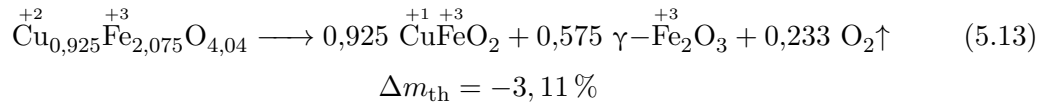
b) Magnetitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell (Gl. 5.8) reagiert zu Delafossit und Maghemit:



c) Maghemitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell (Gl. 5.9) reagiert zu Delafossit und Magnetit:



d) Maghemitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell (Gl. 5.9) reagiert zu Delafossit und Maghemit:



Die per STA ermittelte Masseänderung während der Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells beträgt -2,4 % und die bei 900 °C im Ofenbrand -2,1 % (s. Abb. 5.10). Dies entspricht tendenziell am ehesten der **Variante b** der obigen Betrachtung - der Reaktion des magnetitähnlichen Kupfer-Eisen-Spinells zu Delafossit und Maghemit gemäß Gleichung 5.11. Allerdings ist der STA-Messung in Abbildung 5.10 auch zu entnehmen, dass die Entladung des Spinells selbst bei 1100 °C noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Daher kann ebenfalls die **Variante d** - die Reaktion des maghemitähnlichen Kupfer-Eisen-Spinells zu Delafossit und Maghemit gemäß Gleichung 5.13 - nicht ausgeschlossen werden.

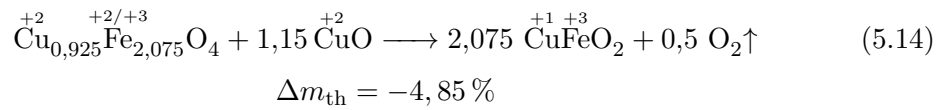
5.2.2 Zweiphasenkeramik Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage nach den ablaufenden Mechanismen bei der Entladung der Zweiphasenkeramik, welche aus Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit besteht.

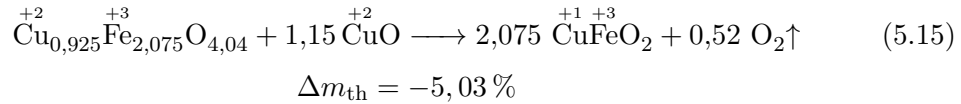
Wird die Zusammensetzung des Kupfer-Eisen-Spinells, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, mit $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$ angenommen, ergibt dies bei einem molaren Verhältnis von $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Fe}} = 1 : 1$ aus der Präparation eine theoretische Zusammensetzung der beladenen Kupfer-Eisen-Oxidkeramik von $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta} + 1,15 \text{ CuO}$, was wiederum zu zwei möglichen Varianten der Entladung der Mischkeramik führt.

Mögliche Varianten der Entladung der Zweiphasenkeramik $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta} + 1,15 \text{ CuO}$:

e) Magnetitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell (Gl. 5.8) und Tenorit reagieren zu Delafossit:



f) Maghemitähnlicher Kupfer-Eisen-Spinell (Gl. 5.9) und Tenorit reagieren zu Delafossit:



Die STA-Messung der Zweiphasenkeramik zeigt in Abbildung 5.13 bei 988 °C das Maximum der Entladung, welche mit einer Masseänderung von -5,0 % einhergeht. Der Ofenbrand zur Entladung ergibt eine Masseänderung von 5,1 %.

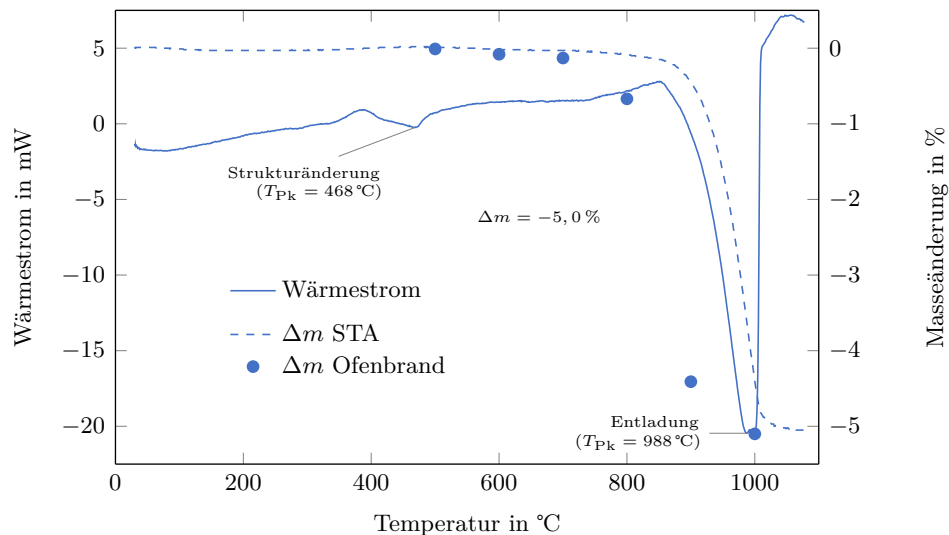


Abbildung 5.13: Simultane Thermoanalyse zur Entladung der Reaktiven Oxidkeramik bestehend aus Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit (Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Im Vergleich hierzu zeigt der Spinell bei den Messungen der Einzelphasen (s. Abb. 5.10) mit einer Masseänderung von -2,4 % einen deutlich geringeren Sauerstoffausbau, welcher allerdings

bei einer ca. 30 K geringeren Temperatur sein Maximum hat. Der Tenorit hingegen zeigt mit -10,1 % eine mehr als doppelt so große Sauerstofffreisetzung als die Zweiphasenkeramik (vgl. Abb. A.1 S. 113) – jedoch erst bei einer Temperatur von ca. 1050 °C.

Die STA-Messung der Zweiphasenkeramik weist einen ersten endothermen Effekt bei 468 °C auf. Dieser zeigt sich auch bei der Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells als Einzelphase (s. Abb. 5.10) und ist höchstwahrscheinlich einer Änderung der Kristallstruktur des Spinells geschuldet. Weiterhin entspricht die bei der Entladung der Zweiphasenkeramik ermittelte Masseänderung von rund -5 % ziemlich genau der **Variante f** der vorangegangenen Möglichkeiten.

Dies wiederum lässt eine Beantwortung der Frage nach der wahrscheinlichsten Variante im vorherigen Abschnitt 5.2.1 zu. Da die Variante f von einem maghemitähnlichen Spinell in der Zweiphasenkeramik ausgeht, kann angenommen werden, dass dies bei der Einzelphasenbetrachtung ebenso der Fall und somit die **Variante d** die wahrscheinlichste sein wird.

Somit liegt das Eisen in der hier untersuchten Kupfer-Eisen-Oxidkeramik stets in der Oxidationsstufe +3 vor. Dies bedeutet weiterhin, dass die Sauerstoffspeicherung im System Cu-Fe-O somit nur durch den Redoxwechsel des Kupfers zwischen den Oxidationsstufen +1 und +2 bestimmt wird.

Sehr deutlich unterscheidet sich die Zweiphasenkeramik von den Einzelphasen unter statischen beziehungsweise quasi-temperaturkonstanten Versuchsbedingungen in der Thermoanalyse. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur nicht wie bei dynamischen Messungen unter konstanter Argonatmosphäre stetig erhöht, sondern eine Temperatur von 900 °C gehalten wird und die Entladung durch Wechsel des Prüfgases von Luft auf Argon stattfindet. In Abbildung 5.14 ist ein Vergleich der aufgenommenen TG-Messungen aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kombination aus Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit die schnellste Sauerstoffabgabe realisiert. Hierbei ist zu bemerken, dass es sich bei der Kombination um die präparierte Zweiphasenkeramik handelt. Alle Proben wurden vor der Untersuchung aufgemahlen, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

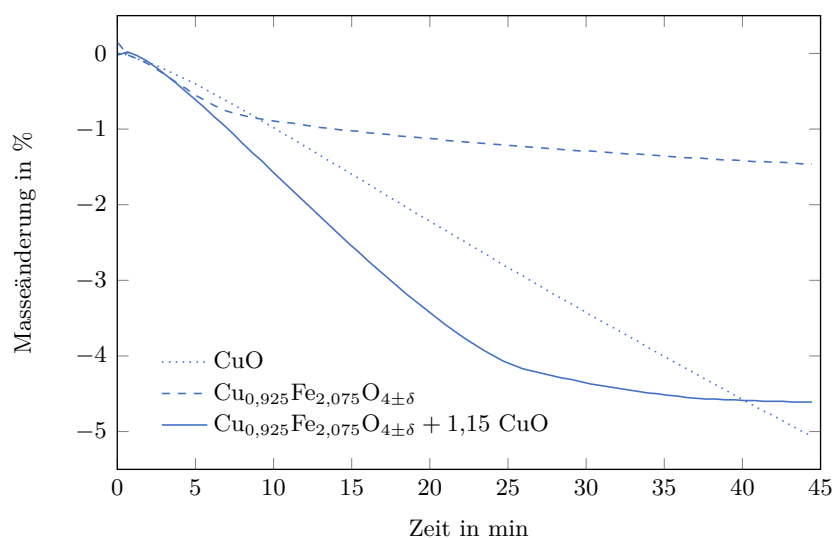


Abbildung 5.14: Vergleich der zeitabhängigen Sauerstoffabgabe von Tenorit, Kupfer-Eisen-Spinell und deren Kombination in Form der Zweiphasenkeramik bei 900 °C nach Analysegaswechsel von Luft auf Argon

5.2.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Reaktionen an Kontaktflächen der Einzelphasen

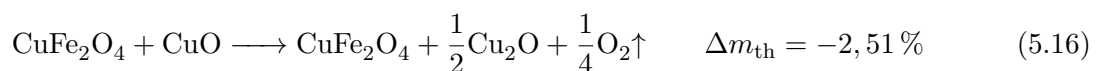
Gezielte Präparation der Kontaktflächen der Einzelphasen

Die ablaufenden Reaktionen in der Zweiphasenkeramik finden stets an den Grenzflächen fest/fest sowie fest/gasförmig statt. Um eine Grenzflächenreaktion zwischen den beteiligten festen Reaktionspartnern Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit zu untersuchen, muss solch eine Grenzfläche definiert geschaffen werden, an welcher die Reaktion stattfinden kann. Hierzu sollten die beiden Reaktanten Tenorit und Kupfer-Eisen-Spinell in möglichst monolithischer und porenfreier Form miteinander in Kontakt kommen. Problematisch hierbei ist, dass die Ausgangsphasen zunächst lediglich als Pulverproben vorliegen und in verschiedenen Schichten aufeinandergebracht werden müssen, wobei das beste Präparationsergebnis durch eine zweischichtige Pressung zu erzielen ist. Zuerst wird das Kupfer-Eisen-Spinell-Pulver mit ca. 8 % Wasser versetzt und in Stäbchenform vorgepresst (125 MPa/3 min). Das Tenoritpulver, welches ebenfalls mit 8 % Wasser versetzt ist, wird anschließend auf das sich noch in der Pressmatrize befindliche Spinellpulver aufgepresst (156 MPa/5 min). Ein anschließendes langsames Trocknen und Sintern des zweischichtigen Stäbchens bei 900 °C für 6,5 h in Luft erbringt letztlich das gewünschte Präparationsergebnis und somit den Ausgangszustand für die nachfolgende Untersuchung.

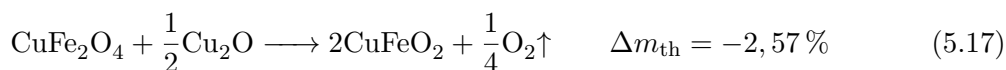
Die so präparierte zweischichtige Probe wird im Quarzglasrohrföfen in Argon bei 900 °C für 1,0 h getempert und in Argon abgekühlt. Hierbei lassen sich sofort zwei markante Beobachtungen machen. Zum einen reißt die Probe an der Grenzfläche Spinell–Tenorit auseinander und liegt in zwei Teilen vor (Spinell- und Tenoritteil) und zum anderen verfärbt sich der Tenoritteil rot, was auf eine Reduktion zu Cuprit hindeutet und zudem mittels röntgendiffraktometrischer Phasenanalyse bestätigt werden kann. Die Betrachtung der tenoritseitigen Grenzfläche offenbart eine klar von außen nach innen hin gerichtete punktuell ausgeprägte Cupritbildung. Dieses Bild zeigt sich ebenfalls im inneren Volumen des vormaligen Tenoritteils. Es scheinen sich somit zunächst einzelne Cupritkeime zu bilden, welche mit voranschreitender Entladung wachsen und allmählich das komplette Volumen von außen nach innen einnehmen.

In Betrachtung des Spinellteils der zerteilten zweischichtigen Probe, fällt keine Veränderung des Spinells gegenüber seines Ausgangszustands auf. Die Phasenanalyse erbringt zudem lediglich den anfänglich vorliegenden unveränderten Spinell.

Somit kann angenommen werden, dass der erste Schritt bei der Entladung der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik die Reduktion des Tenorits (CuO) zu Cuprit (Cu₂O) unter Sauerstoffabgabe, entsprechend der Gleichung 5.16, ist.



Dies bedeutet, dass der so entstandene Cuprit innerhalb der Zweiphasenkeramik in einem temporären Zwischenzustand von $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{O}$ vorliegt. Wird solch eine Mischung hergestellt und diese per STA untersucht, zeigt sich ein Masseverlust von rund 2,6 %, was dem theoretisch zu erreichenden Wert nach Gleichung 5.17 entspricht.



Zur weiterführenden Untersuchung wird ein dichter Cupritkörper benötigt, der mit dem Spinell in Kontakt gebracht wird. Die Präparation dieses dichten Cu_2O -Körpers erfolgt über eine Wärmebehandlung von Tenorit in Luft bei 1400°C ² und anschließendem Abschrecken der gebildeten Cu_2O -Schmelze³ bei Raumtemperatur auf einer Edelstahlplatte. Der Cu_2O -Schmelzkörper weist nach seiner Präparation noch Bereiche mit CuO auf. Folglich ist die Cu_2O -Schmelze beim Abschrecken an Luft partiell aufoxidiert. Eine Wärmebehandlung in Argon bei 1200°C erbringt letztendlich den gewünschten, wie in Abbildung 5.15 dargestellten, monolithischen reinphasigen Cu_2O -Schmelzkörper.



Abbildung 5.15: Cu_2O -Schmelzkörper aufgebrochen

Ein monolithischer Spinellkörper kann nicht über die Schmelze hergestellt werden. Der Kupfer-Eisen-Spinell zersetzt sich, bevor er in die Schmelzphase übergeht. Daher muss der Weg der Festkörperpräparation gewählt werden. Im ersten Ansatz wird der Spinell mit einem Verhältnis von $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Fe}} = 1 : 2$ in Tablettenform präpariert und bei 850°C für 24 h in Luft gesintert. Wie in Abschnitt 5.2.1 aufgezeigt, erbringt dieses Mischungsverhältnis Reste ungebundenen Tenorits im Spinell. Daher wird der monolithische Spinellkörper zudem mit der ermittelten Spinellphase $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4\pm\delta}$ präpariert und dieser ebenfalls für die Untersuchungen verwendet.

Die so erhaltenen stückigen Reaktanten werden an den zu präparierenden Grenzflächen planar geschliffen, aufeinandergelegt und durch eine Masseauflage von ungefähr 75 g zusammengepresst. Eine anschließende Wärmebehandlung in Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 900°C und einer Haltezeit von 1,5 h soll die Grenzflächenreaktion ermöglichen. Um den Reaktionsfortschritt nach dieser Zeit festzuhalten, wird die Probe in Argon bei Raumtemperatur abgeschreckt.

²Tenorit zersetzt sich an Luft bei ca. 1000°C zu Cuprit und Sauerstoff.

³Cuprit schmilzt bei 1232°C .

Ziel dieses Abschnitts ist es, zu untersuchen, welche Vorgänge an der Kontaktfläche zwischen Cuprit und Kupfer-Eisen-Spinell während der Entladung der Keramik stattfinden. Aufgrund anfänglicher Präparationsprobleme weisen jedoch Teile der verwendeten Reaktanten Reste an Tenorit auf. Diese Tatsache führt zu unbeabsichtigten Effekten, welche jedoch einen erweiterten Erkenntnisgewinn zur Folge haben.

Daher teilt sich die nachfolgende Betrachtung in zwei Teile - Reaktionsverlauf zwischen Kupfer-Eisen-Spinell und Cuprit mit tenorithaltigen und tenoritfreien Reaktanten - auf.

Reaktionsverlauf mit tenorithaltigen Reaktanten

Sind noch geringe Mengen an Tenorit im Spinell beziehungsweise im Cuprit-Schmelzkörper, so tritt der Effekt auf, dass sich selbiger zwischen den Reaktanten Cuprit und Spinell abscheidet beziehungsweise anreichert. Bei der Entladung in Argon ergibt sich daher, wie in den Abbildungen 5.16 und 5.17 ersichtlich, folgende Schichtfolge:

Cuprit - Tenorit - Delafossit - Spinell

In der Abbildung 5.16 ist deutlich zu erkennen, dass die Delafossitbildung spinellseitig und die Tenoritabscheidung beziehungsweise -bildung cupritseitig stattfindet und sich eine deutliche Schichtung der Stoffe ausbildet. Die Abbildung 5.17 zeigt eine beidseitige Ausbildung von Tenorit-Kristallen in einem sich während der Untersuchung gebildeten Spalts, in dessen Bereich sich die Reaktanten während der Untersuchung nicht berührten. Diese Beobachtung lässt die Vermutung zu, dass sich aus beiden Reaktanten – Cuprit und Spinell – der Tenorit im Spalt angereichert haben muss.

Erwartungsgemäß dürfte sich kein Tenorit zwischen den beiden in Kontakt gebrachten Reaktanten Cuprit und Spinell bilden, da die Reaktion in sauerstofffreier Argonatmosphäre stattfindet und in dieser jedweder Tenorit bei 900 °C zu Cuprit reduziert werden müsste. Es ist zudem festzustellen, dass die Tenorit-Bildung nur in Bereichen stattfindet, welche während der Reaktion vom Spinell überdeckt sind. So ist in Abbildung 5.18 nur dieser zuvor überdeckte Bereich des Cuprits mit Tenorit behaftet. *Reuter und Schröder* [88] machten beim Versuch, feste Lösungen zwischen Cuprit und Tenorit herzustellen, ähnliche Beobachtungen. Sie sahen bei ihren Präparationsversuchen eine schichtweise Ablagerung der beiden Oxide sowie Entmischungserscheinungen homogener Cuprit-Tenorit-Mischungen unter Gleichgewichtsbedingungen. Daher kann angenommen werden, dass der aus dem Spinellkörper austretende Sauerstoff eine derartige Gleichgewichtsbedingung schafft und somit die Entmischung begünstigt oder den kontaktierten Cuprit oberflächlich zu Tenorit oxidiert.

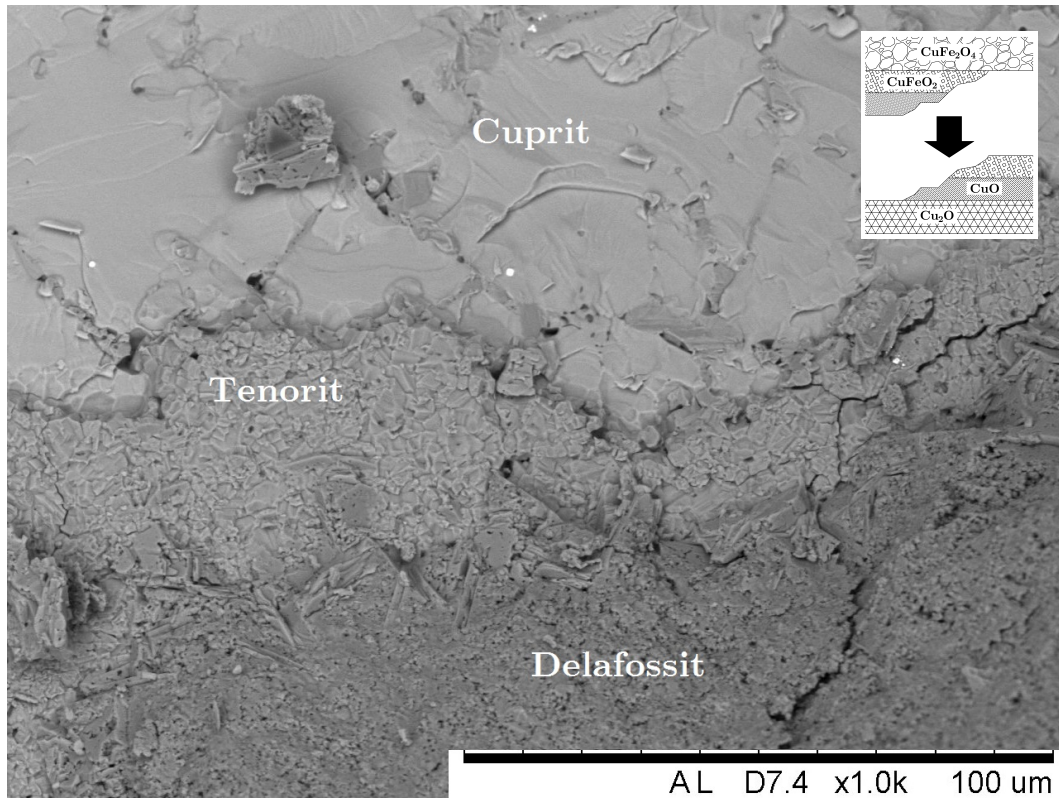


Abbildung 5.16: Dreischichtung Cuprit-Tenorit-Delafossit nach Entladereaktion (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: x1000; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

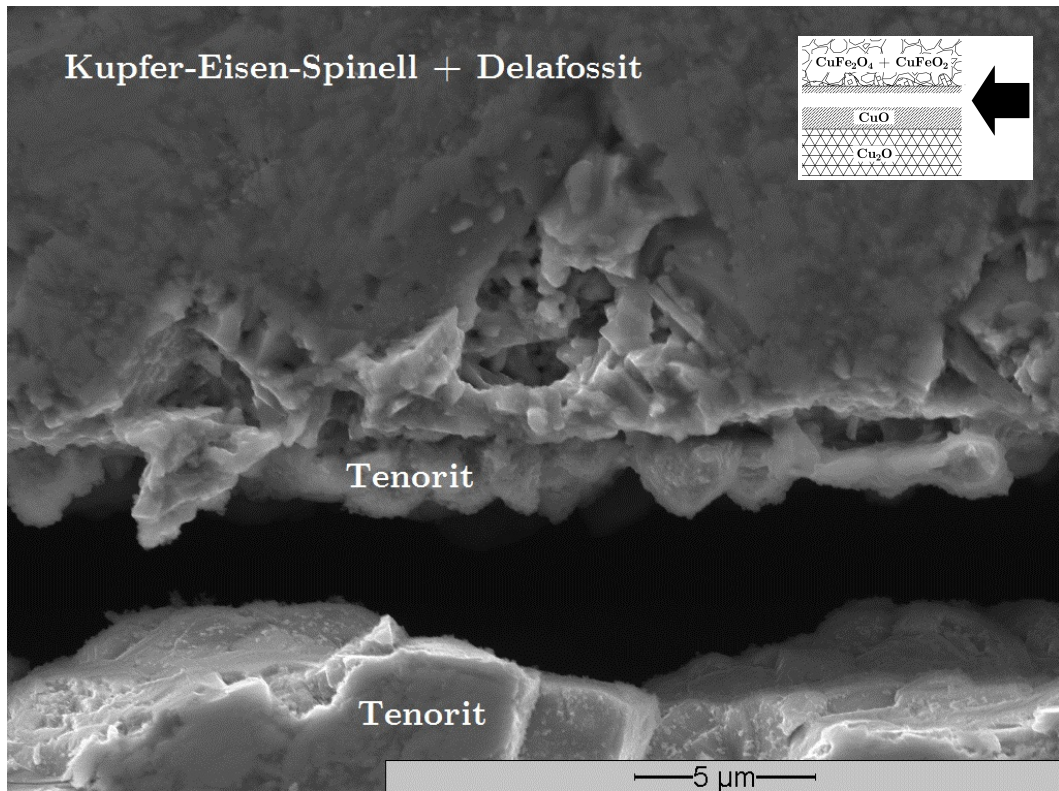


Abbildung 5.17: Tenorit-Kristalle wachsen beidseitig zwischen Spinell und Cuprit (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme ESEM, Vergrößerung: x4000; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

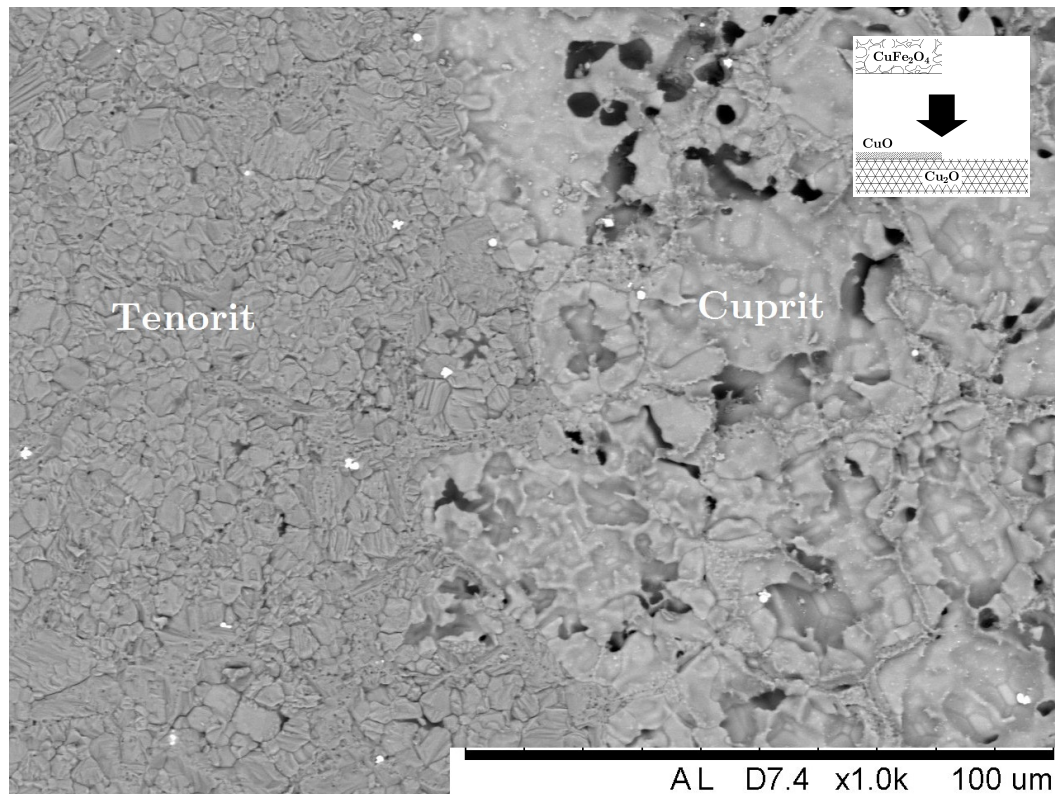


Abbildung 5.18: Tenorit-Bildung nur im vom Spinell überdeckten Kontaktbereich (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: x1000; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

Reaktionsverlauf mit tenoritfreien Reaktanten

Beinhalten die Reaktanten Cuprit und Kupfer-Eisen-Spinell nachweislich keinen Tenorit, so ist auch keine interplanare Tenorit-Bildung zu erkennen. Die Abbildungen 5.19 und 5.20 belegen dies, da sich zwischen dem Spinell und dem Cuprit nur der gewünschte Delafossit bildet. Weiterhin ist festzustellen, dass der Cuprit ein offensichtlich starkes Bestreben aufweist, in Richtung des Spinells zu wandern. So zeigt die Abbildung 5.21, wie sich in Bereichen, in denen die Reaktanten aufgrund von Präparationsproblemen nicht direkt kontaktiert sind, sondern einen Spalt aufweisen, eine Art zum Spinell gerichtete Cuprit-„Dendriten“ bildet. Da jedoch kein direkter Kontakt der Reaktanten besteht, findet zwischen ihnen auch keine Reaktion und somit keine Delafossitbildung statt.

Einen zusammenfassenden Überblick über alle beobachteten Erscheinungen und Vorgänge an den Kontaktflächen des Spinells und Cuprits während der Untersuchungen soll die anschließende Abbildung 5.22 geben.

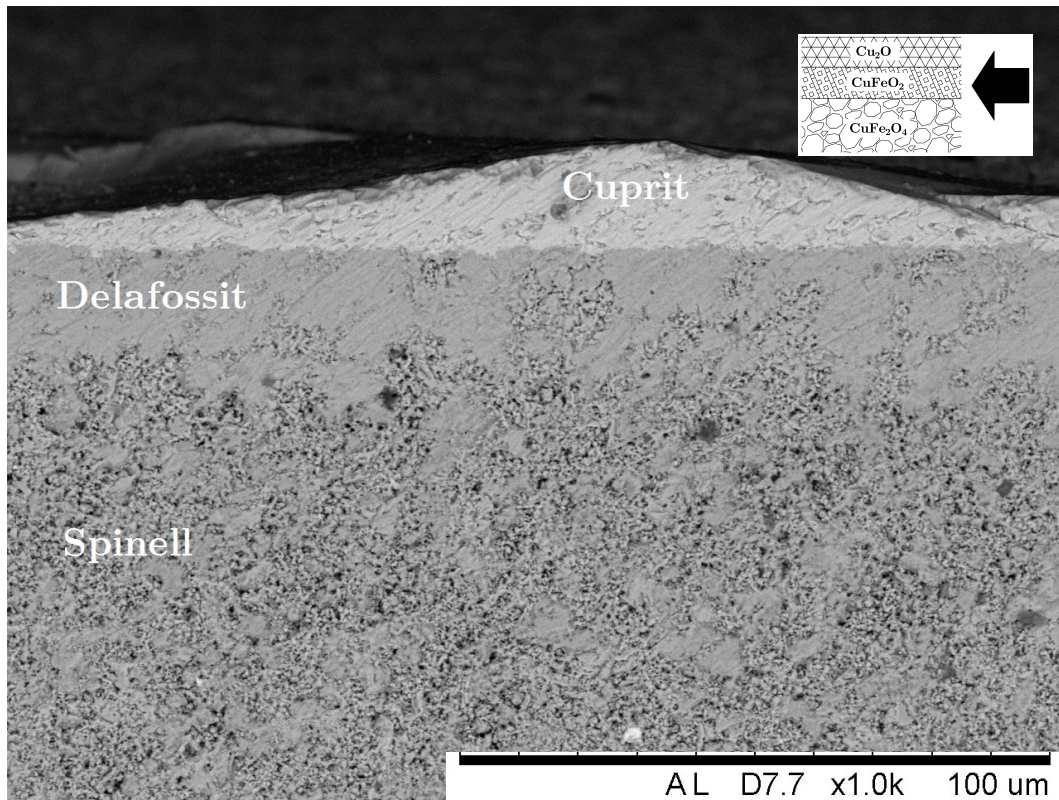


Abbildung 5.19: Dreischichtung Cuprit-Delafossit-Spinell (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: x1000, Probe angeschliffen; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

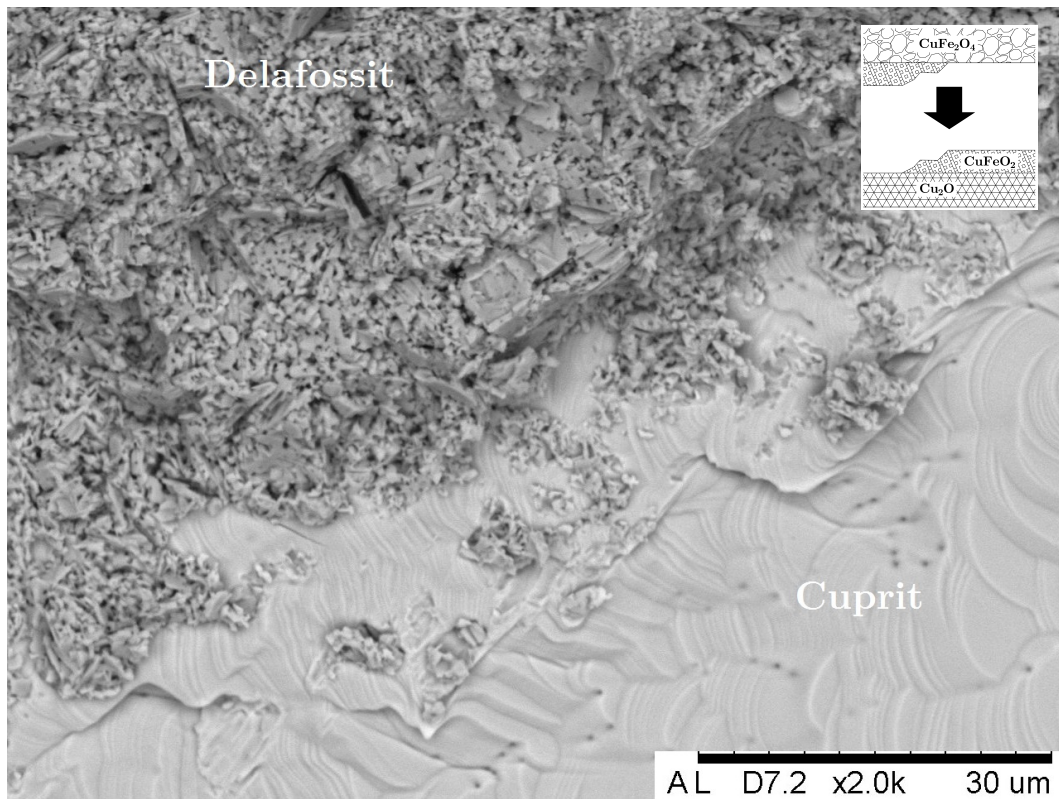


Abbildung 5.20: Auf Cuprit aufgewachsener Delafossit (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: x2000; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

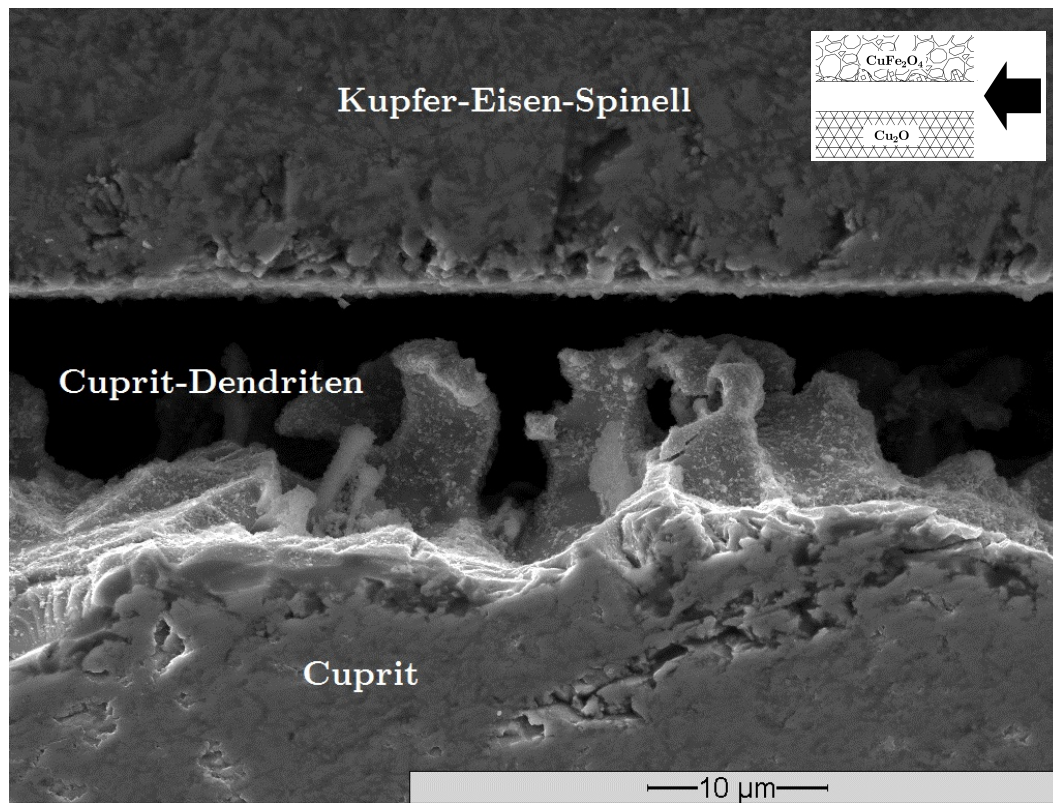


Abbildung 5.21: Cuprit-„Dendriten“ streben vom Cuprit in Richtung Spinell (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme ESEM, Vergrößerung: x2000; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

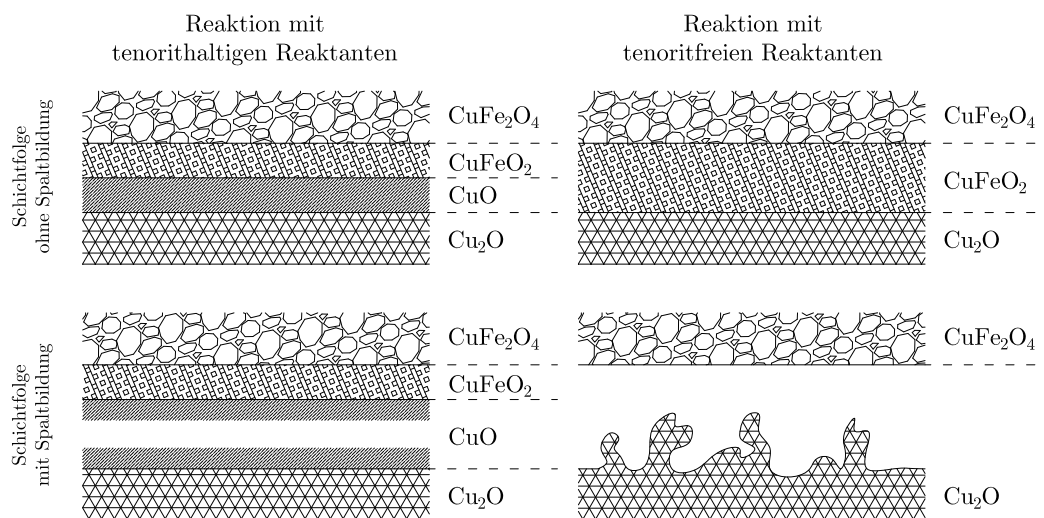


Abbildung 5.22: Schematische Zusammenfassung der verschiedenen Beobachtungen in Abhängigkeit des Tenorit-Gehalts der Ausgangsreaktanten (CuFe₂O₄ und Cu₂O) und der Ausbildung eines Spalts zwischen ihnen

Reaktionen im Spinell-Körper

Nicht nur im Grenzbereich zum Kupferoxid findet eine Reaktion des Spinells zum Delafossit statt, sondern ebenso im Inneren des Spinell-Körpers selbst. Hierbei ist jedoch eine starke Abhängigkeit der Delafossit-Bildung vom vorliegenden Tenorit-Gehalt festzustellen. Befindet sich mehr Tenorit im gesinterten Spinellkörper, so ist eine deutliche, im Anschliff nadelig ausgeprägte Delafossit-Bildung im Volumen zu erkennen. Abbildung 5.23 zeigt solch eine deutlich ausgeprägte „Delafossit-Nadel“-Bildung. Weiterhin ist zu sehen, dass die „Delafossit-Nadeln“ im Grenzbereich zum Cuprit sehr dicht und ausgerichtet vorliegen.

Im Vergleich zum tenorithaltigen, zeigt der tenoritfreie Spinell keine derart ausgeprägte „Delafossit-Nadel-Bildung“ im Keramikvolumen. Hier bildet sich der Delafossit zwar auch im Inneren des Spinellkörpers, aber nicht in dem gezeigten, nadelig sichtbaren Erscheinungsbild. Es zeigt sich vielmehr, dass die einzelnen Spinellkörner innerhalb der Keramik nach der Entladung in ihrem Inneren sehr schwach ausgebildete, aber noch erkennbare geradlinige Strukturen aufweisen. Abbildung 5.24 zeigt ein Kupfer-Eisen-Spinell-Korn, in dessen Anschliff derartige Strukturen zu erahnen sind. Eine EDX-Analyse selbiger ergibt, dass diese gemäß Tabelle 5.2 ein Elementverhältnis von $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Fe}} \approx 1 : 1$ aufweisen, was der Delafossitzusammensetzung entspricht. Der angrenzende Spinell liegt demgegenüber in einer kupferarmen Variante vor. Diese Kupfer-Verarmung des den Delafossit umgebenden Spinells deutet wiederum auf eine Maghemit-Bildung ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) bei der Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells hin.

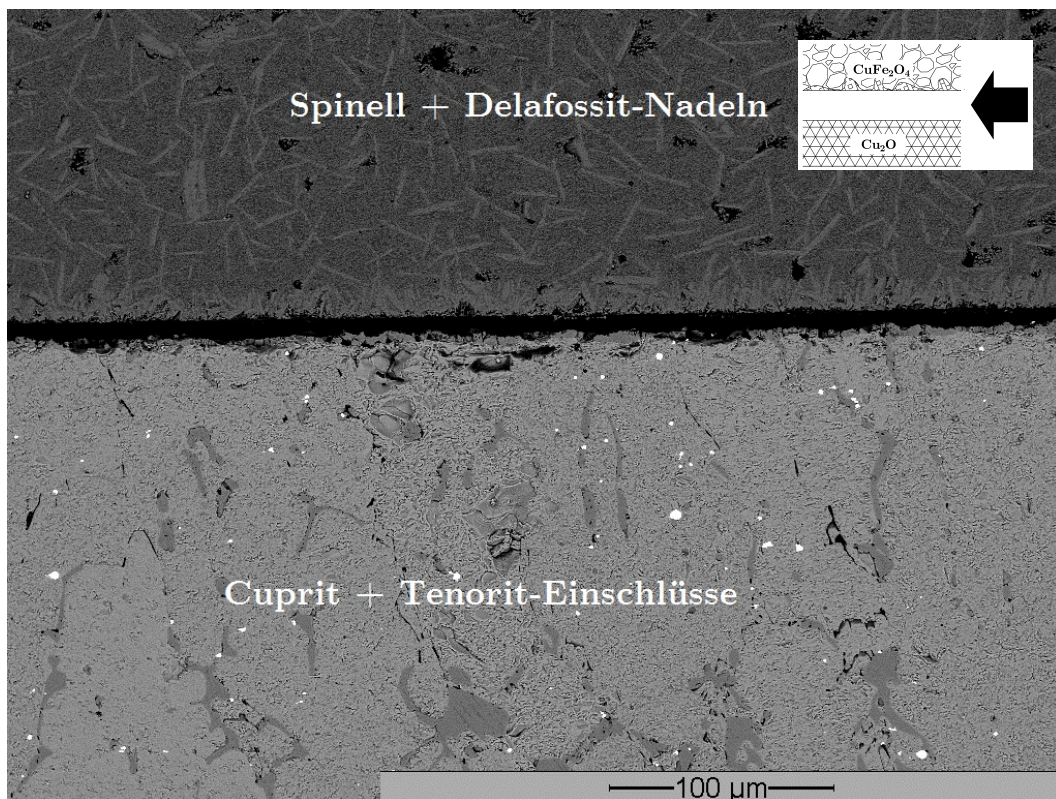


Abbildung 5.23: „Delafossit-Nadeln“ bilden sich im tenorithaltigen Spinellkörper; ausgeprägte Delafossit-Bildung im Grenzbereich zum Kupferoxid (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme ESEM, Vergrößerung: x250, Probe angeschliffen; Blickrichtung: Pfeil kleines Bild rechts oben)

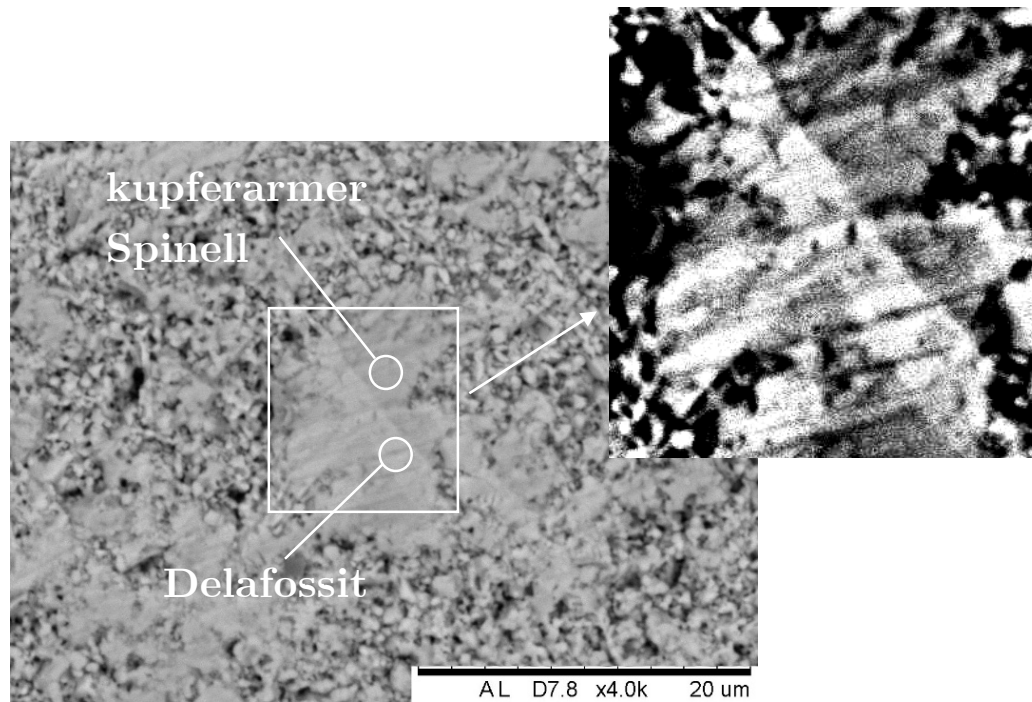


Abbildung 5.24: „Delafossit-Nadel“ bildet sich im tenoritifreien Spinellkorn, Kupferverarmung des umgebenen Spinells (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: $\times 4000$, Probe angeschliffen); Bild oben rechts: Darstellung mit erhöhtem Kontrast zur Verdeutlichung der Abgrenzung Delafossit zum Spinell

| Kationen-Konzentration | Delafossit | kupferarmer Spinell |
|------------------------|----------------|---------------------|
| Cu/mol-% | $49,2 \pm 2,5$ | $22,9 \pm 1,2$ |
| Fe/mol-% | $50,8 \pm 0,2$ | $77,1 \pm 3,2$ |

Tabelle 5.2: EDX-Analyse des Delafossits und des kupferarmen Spinells aus Abb. 5.24

5.3 Abgeleitete Vorstellungen zu den Reaktionsabläufen

Werden alle Beobachtungen der vorangegangenen Untersuchungen betreffs der ablaufenden Vorgänge bei der Beladung des Delafossits und der Entladung der Zweiphasenkeramik zusammengetragen, lässt sich daraus eine Vorstellung zu den Reaktionsabläufen entwerfen, welche nachfolgend vorgestellt wird. Mit der Abbildung 5.25 soll versucht werden, hierzu einen gesamt-heitlichen schematischen Überblick und Zusammenhang herzustellen. Die Zusammensetzungen werden in Form von Tortendiagrammen dargestellt, welche die Stoffmengenanteile der jeweiligen Phase an der Gesamtzusammensetzung der Keramiken beim jeweiligen Reaktionsschritt widerspiegeln sollen. Der Übersichtlichkeit halber wird die Spinellzusammensetzung idealisiert mit CuFe_2O_4 angegeben.

Es kann aus vorangegangenen Untersuchungen [1] herangezogen werden, dass die Gesamtreaktionen zur Be- und Entladung im System Cu-Fe-O nachgewiesenermaßen vollständig reversibel ablaufen. Somit kann ein Zyklus zur Sauerstoffseparation als Kreis mit den beiden Halbzyklen

Beladung und Entladung verdeutlicht werden, dessen Ausgangspunkt gleich seinen End- und wiederum den Ausgangspunkt für den nächsten Zyklus darstellt.

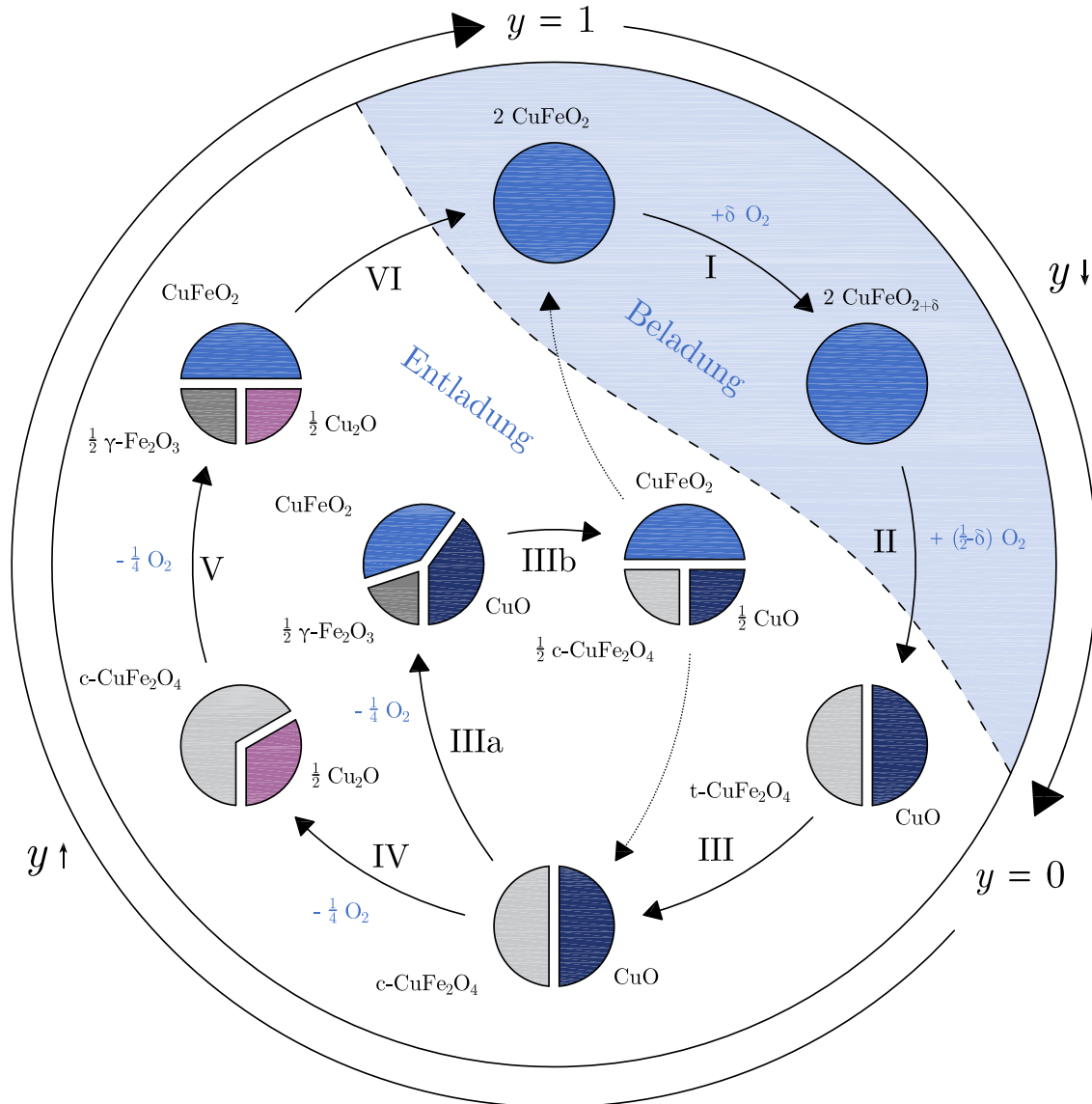


Abbildung 5.25: Modell zur schematischen Darstellung aller festgestellten Reaktionen und Vorgänge im System Cu-Fe-O, Darstellung der Zwischenzustände als Tortendiagramme mit den jeweiligen Stoffmengenverhältnissen innerhalb der Keramik

Im vollständig entladenen Zustand, besteht die Reaktive Kupfer-Eisen-Oxidkeramik lediglich aus dem Kupfer-Eisen-Delafossit. Dieser ist in der Lage, wie in Abbildung 5.25 durch Reaktion I dargestellt, überstöchiometrisch Sauerstoff in sein Kristallgitter aufzunehmen (vgl. Gl. 5.5 S. 32). Ab einer bestimmten Menge an Sauerstoff im Kristallgitter reagiert der Delafossit entsprechend der Reaktion II unter weiterer Sauerstoffaufnahme zur Zweiphasenkeramik, bestehend aus tetragonalem Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit (vgl. Gl. 5.6 S. 32).

In der vollständig beladenen Zweiphasenkeramik liegen stets Tenorit- und Kupfer-Eisen-Spinell-Partikel fein- und gleichverteilt im gesamten Keramikvolumen vor. Der Spinell besitzt hierbei abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck der umgebenen Atmosphäre entweder eine tetragonale oder kubische Kristallstruktur. Daher ist der erste Schritt der

Entladung der Modifikationswechsel des tetragonalen zum kubischen Kupfer-Eisen-Spinell nach Reaktion III in der Abbildung 5.25.

Ist der Sauerstoffpartialdruck der die Keramik umgebenen Atmosphäre der Temperatur entsprechend gering genug, beginnt diese Sauerstoff abzugeben. Wie vorhergehend beschrieben, sind beide Reaktionspartner – Tenorit und Spinell – in der Lage, unabhängig voneinander Sauerstoff abzugeben.

Ein erster möglicher Weg bei der Entladung ergibt sich aus der Annahme, der Tenorit gäbe zuerst den Sauerstoff ab, reagiere hierdurch gemäß Reaktion IV zu Cuprit und die Zweiphasenkeramik bestünde anschließend aus kubischem Kupfer-Eisen-Spinell und Cuprit. Die sich anschließende und in Abbildung 5.25 als Reaktion V bezeichnete Sauerstoffabgabe des Spinells läuft, aus der Summe der Beobachtungen geschlussfolgert, deutlich komplexer ab. Hierzu skizziert die Abbildung 5.26 die möglichen Diffusionsvorgänge und den angenommenen Reaktionsablauf.

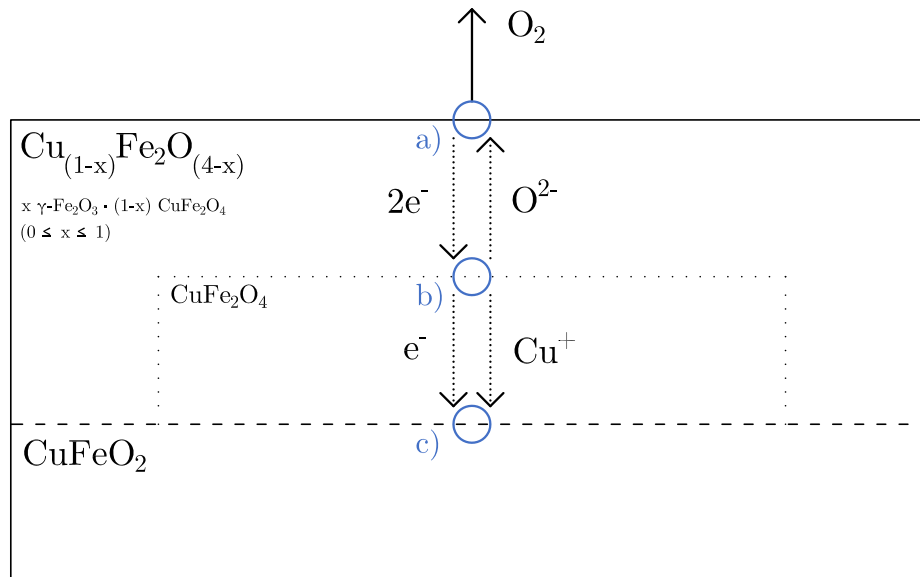
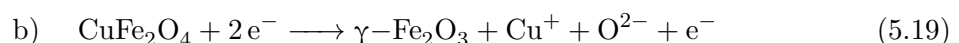


Abbildung 5.26: Mögliche Diffusionsvorgänge während der Entladung des Kupfer-Eisen-Spinells mit Kupferverarmung des Spinells und lokaler Delafossit-Bildung

Um gasförmigen Sauerstoff an der Oberfläche eines Spinellkorns im Teilschritt a der Abbildung 5.26 abgeben zu können, müssen Sauerstoffionen des Kristallgitters entsprechend Gleichung 5.18 oxidiert werden.



Dabei ergeben sich Sauerstoffleerstellen im Kristall, welche durch nachrückende Sauerstoffionen wieder gefüllt werden müssen. Diese diffundierenden Sauerstoffionen entstehen wiederum im Teilschritt b bei der Reduktion des Kupfer-Eisen-Spinells durch die zuvor bei der Sauerstoffabgabe freigewordenen Elektronen nach Gleichung 5.19.

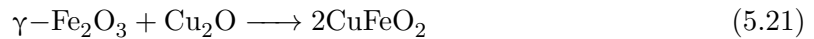


Hierbei werden zudem die zweiwertigen zu einwertigen Kupferionen reduziert, welche unter elektronischem Ladungsausgleich der Sauerstoffdiffusion entgegengesetzt ins Innere des Spinells diffundieren. Die Annahme der gleichgerichteten Cu^+ - und e^- -Diffusion wird durch Beobachtungen von *Hauffe und Kofstad* [89] bezüglich der Diffusionsvorgänge bei der Oxidation von Cuprit bekräftigt. Durch diesen Mechanismus verarmt der Kupfer-Eisen-Spinell zusehends an Kupfer und es bleibt letztendlich nur Maghemit als kupferfreier Eisen-Spinell zurück. Die nach innen diffundierenden Kupferionen reagieren ihrerseits im Teilschritt c mit dem dort noch befindlichen Kupfer-Eisen-Spinell zu Delafossit nach Gleichung 5.20.

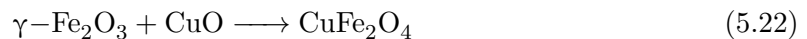


So würde nach und nach eine Neuverteilung der Kupferkonzentration im Korn entstehen. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die in Abbildung 5.24 gezeigte Ausbildung einzelner Delafossitkristalle im Inneren eines kupferverarmten Spinells, welcher im komplett entladenen Zustand der Maghemit wäre, sein.

Der so entstandene Maghemit reagiert anschließend nach Gleichung 5.21 mit kontaktiertem Cuprit aus der Keramik zu Delafossit, was die Reaktion VI der Abbildung 5.25 und das Ende des ersten möglichen Weges der Entladung darstellt.



Der zweite mögliche Weg bei der Entladung ist der, dass anstelle des Tenorits zuerst der Kupfer-Eisen-Spinell Sauerstoff abgibt. Dieser Vorgang, welcher in Abbildung 5.25 als Reaktion IIIa dargestellt ist, entspricht prinzipiell den oben beschriebenen Mechanismen gemäß Reaktion V. Hierbei besteht allerdings der Unterschied, dass nach diesen Reaktionen die Phasen Delafossit, Maghemit und Tenorit in der Keramik vorliegen. Der entstandene Maghemit reagiert anschließend in Reaktion IIIb entsprechend Gleichung 5.22 mit Tenorit zu Kupfer-Eisen-Spinell.



Somit liegen in der Keramik zum einen das Entladeprodukt Delafossit und zum anderen wiederum die Ausgangsstoffe Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit vor. Letztere werden ebenfalls nach einem der beschriebenen Mechanismen entladen, sodass sukzessive die gesamte Reaktive Kupfer-Eisen-Oxidkeramik entladen wird und letztendlich nur noch aus Kupfer-Eisen-Delafossit besteht.

Zusammenfassung

Es kann zusammengefasst werden, dass sich die Entladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O deutlich komplexer darstellt, als die Beladung. So können hierbei zwei mögliche Reaktionsrouten herausdiskutiert werden, welche sich grundlegend dadurch unterscheiden, welcher der Reaktionspartner - Spinell oder Tenorit - zuerst Sauerstoff abgibt. Beiden Routen jedoch gemein ist eine lokale Kupferdiffusion innerhalb des Spinells, welche eine Bildung

von Maghemit- und Delafossit-Bereichen zur Folge hat. Der Maghemit reagiert anschließend mit den restlichen Kupferoxiden zu Delafossit beziehungsweise Kupfer-Eisen-Spinell, wobei letzterer Spinell wiederum über einen der beiden Wege entladen wird.

Wahrscheinlich läuft jedoch nicht nur eine der gezeigten Routen ab, sondern es überlagern sich vielmehr die Vorgänge und beide Reaktionswege verlaufen mehr oder minder parallel, sodass sukzessive jedweder Spinell und Tenorit unter Sauerstoffabgabe zum gewünschten Delafossit reagiert.

Die neu erkannte, stark ausgeprägte Delafossitnadelbildung innerhalb der Keramik bei der Entladung und die damit einhergehende Kupferverarmung des umgebenen Kupfer-Eisen-Spinells infolge einer gerichteten Kupferdiffusion lassen den Schluss zu, dass die Geschwindigkeit und der Energieaufwand bei der Entladung maßgeblich von der Ionen- und Elektronenleitfähigkeit der beteiligten Spinelle abhängen. Somit sollte es möglich sein, diese Annahme durch die Untersuchung der Systeme Cu-Al-O und Cu-Mn-O zu bestätigen beziehungsweise zu widerlegen. So geben beispielsweise *Petric und Ling* [90] für den Kupfer-Eisen-Spinell bei 800 °C eine elektrische Leitfähigkeit von 9,1 S/cm, für den Kupfer-Aluminium-Spinell von 0,05 S/cm und für den Kupfer-Mangan-Spinell je nach Stöchiometrie von 53 S/cm bis 225 S/cm an. Die Leitfähigkeit basiere auf Ladungswechseln der Z-Kationen auf den Oktaederplätzen der Spinelle. Somit ergäbe sich für Spinelle, deren Oktaederplätze mit multivalenten Kationen besetzt sind höhere Leitfähigkeiten. Die Autoren geben weiterhin an, dass unter anderem Mangan aufgrund seiner großen Anzahl an möglichen Oxidationsstufen eine hohe Leitfähigkeit in Spinellen bewirkt. Da im vorzugsweise normalen Kupfer-Aluminium-Spinell die Oktaederlücken mit Al^{3+} -Ionen besetzt sind, welche keinen anderen Oxydationszustand annehmen können, stellt sich dessen Leitfähigkeit dementsprechend niedrig dar. Demgegenüber sind in den inversen Spinellen CuFe_2O_4 und CuMn_2O_4 die Oktaederlücken mit Cu^{2+} und Fe^{3+} beziehungsweise Mn^{3+} besetzt. Da diese Kationen weitere Ladungszustände annehmen können, ist eine höhere Leitfähigkeit gegeben, welche sich beim Vorhandensein von Mangan am größten darstellt. Diesen Annahmen zufolge, sollte somit das System Cu-Al-O schlechtere und das System Cu-Mn-O bessere Sauerstoffseparationseigenschaften aufweisen, als dies im System Cu-Fe-O der Fall ist.

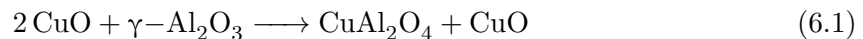
6 Vergleich mit den Systemen Cu-Al-O und Cu-Mn-O

Nachfolgend soll untersucht werden, inwieweit die Erkenntnisse aus den Untersuchungen des Mustersystems Cu-Fe-O aus Kapitel 5 auf die Systeme Kupfer-Aluminium-Sauerstoff (Cu-Al-O) und Kupfer-Mangan-Sauerstoff (Cu-Mn-O) übertragbar sind. Das Vorgehen hierbei erfolgt ebenfalls in der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Art und Weise.

6.1 Das System Cu-Al-O

Präparation der CA_b-Keramik

Die komplett beladene Reaktive Oxidkeramik im System Cu-Al-O (CA_b) sollte durch die Zweiphasigkeit, gegeben durch Kupfer-Aluminium-Spinell und Tenorit, darstellbar sein. Darum sollen die Ausgangsstoffe Tenorit und die reaktive Modifikation des Aluminiumoxids γ -Al₂O₃ miteinander in Luft nach Gleichung 6.1 reagieren.



Die thermoanalytische Untersuchung dieser Reaktion in Abbildung 6.1 zeigt keinen markanten Effekt, der auf die angestrebte Spinell-Bildung hindeutet. Lediglich eine anfängliche Masseabnahme infolge der Abgabe von Wasser aus dem verwendeten γ -Al₂O₃ (s. Abschnitt 4.2) und eine beginnende, stark endotherme und ebenfalls von einer Masseabnahme begleitete Reaktion bei ungefähr 1100°C zeichnen sich ab.

Jedoch erbringt die in Abbildung 6.2 dargestellte Phasenanalyse der anschließenden Brennversuche bei ausgewählten Temperaturen eine Bildung des Kupfer-Aluminium-Spinells ab 900°C, welche bei 1000°C abgeschlossen scheint. Somit ist möglicherweise die kleine exotherme „Erhebung“ der Wärmestromkurve in Abbildung 6.1 bei rund 930°C als Anzeichen der Spinell-Bildung zu deuten. Dies hieße wiederum, die Spinellbildung wäre im System Cu-Al-O exotherm, was den Beobachtungen im Mustersystem Cu-Fe-O widerspricht, da sie sich dort endotherm darstellt.

Ab 1080°C beginnt die Keramik sich unter Delafossit- und Cuprit-Bildung zu entladen, beziehungsweise zu zersetzen. Aufgrund der röntgenamorphen Eigenschaften des als Ausgangsstoff verwendeten γ -Al₂O₃, ist dieser nicht in den Diffraktogrammen zu ersehen, was eine Beurteilung des Reaktionsverlaufs erschwert. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass eine Temperatur von 950 bis 1000°C benötigt wird, um die Ausgangsstoffe vollständig umzusetzen und die gewünschte Zweiphasenkeramik (CuAl₂O₄ + CuO) zu erhalten. *Hu et al.* [91] geben an, CuAl₂O₄ aus CuO und γ -Al₂O₃ im Verhältnis von $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Al}} = 1 : 2$ bei einer Sintertem-

peratur von 950 °C hergestellt zu haben. Allerdings wählten die Autoren eine Haltezeit von 20 Tagen, um eine reine Phase zu erhalten.

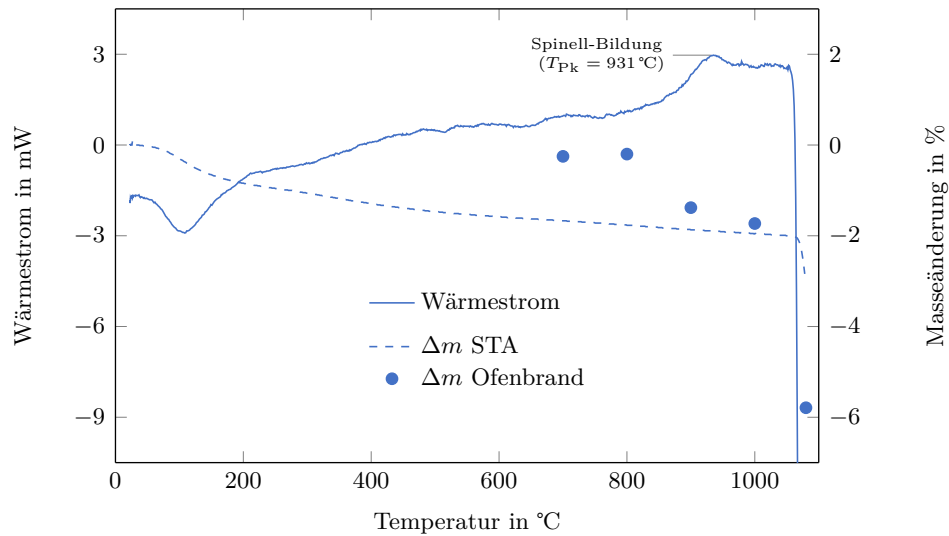


Abbildung 6.1: Simultane Thermoanalyse zur Präparation der beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Ausgangsmischung: 2 CuO + γ -Al₂O₃; Analysegas: Luft) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

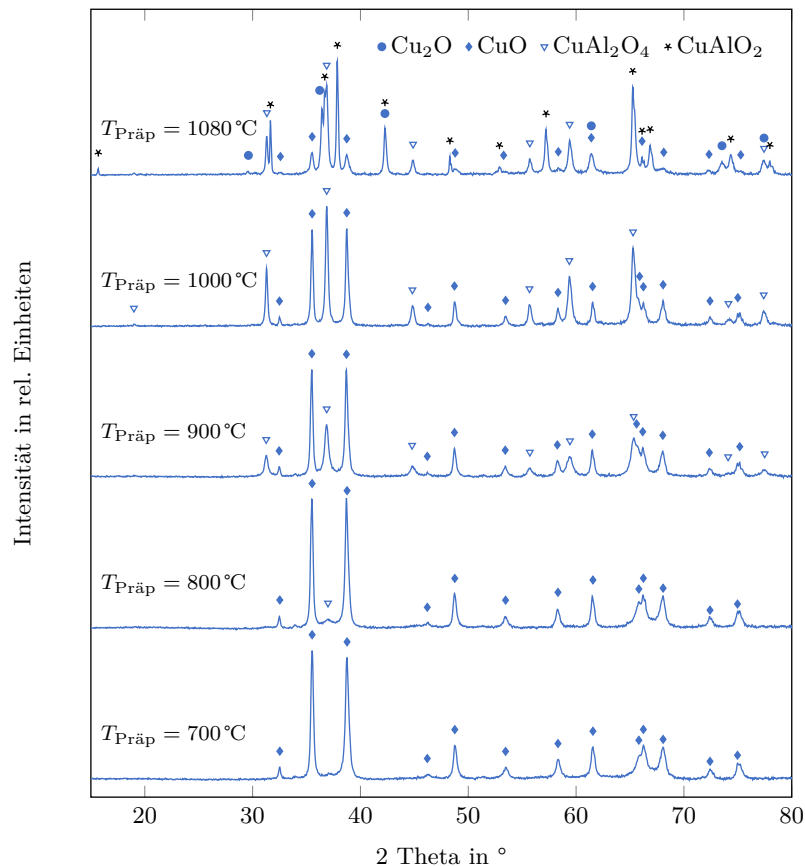
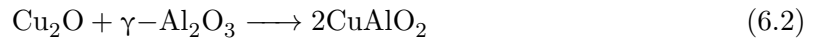


Abbildung 6.2: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Ausgangsmischung: 2 CuO + γ -Al₂O₃; Präparationsatmosphäre: Luft)

Präparation der CA_e-Keramik

Im System Cu-Al-O soll der Kupfer-Aluminium-Delafoffit (CuAlO₂) den entladenen Grenzzustand der Reaktiven Oxidkeramik (CA_e) darstellen. Diesen zu präparieren, sollte in Analogie zum Kupfer-Eisen-Delafoffit ebenfalls durch eine Festkörperreaktion der pulverförmigen Ausgangsstoffe Cuprit (Cu₂O) und γ -Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃) in Argonatmosphäre nach Gleichung 6.2 möglich sein.



Die Frage nach der Übertragbarkeit der Delafoffit-Bildungsreaktion der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik auf das Cu-Al-O-System soll mithilfe von STA-Messungen und anschließenden Brennversuchen thermo- sowie phasenanalytisch beantwortet werden. So zeigt die STA-Messung in Abbildung 6.3 einen stark exothermen Effekt bei 994 °C, welcher ähnlich der Delafoffit-Bildung im Cu-Fe-O-System von einer Masseabnahme der Probe begleitet wird. Die anfängliche Masseabnahme der Proben im niederen Temperaturbereich in der STA sowie dem Ofenbrand resultiert aus dem Wassergehalt des verwendeten γ -Al₂O₃ (s. Abschnitt 4.2). Weiterhin zeigt sich bis zu einer Temperatur von circa 500 °C eine Masseabnahme infolge einer Dehydratation offensichtlich vorhandenen Al(OH)₃ beziehungsweise AlO(OH).

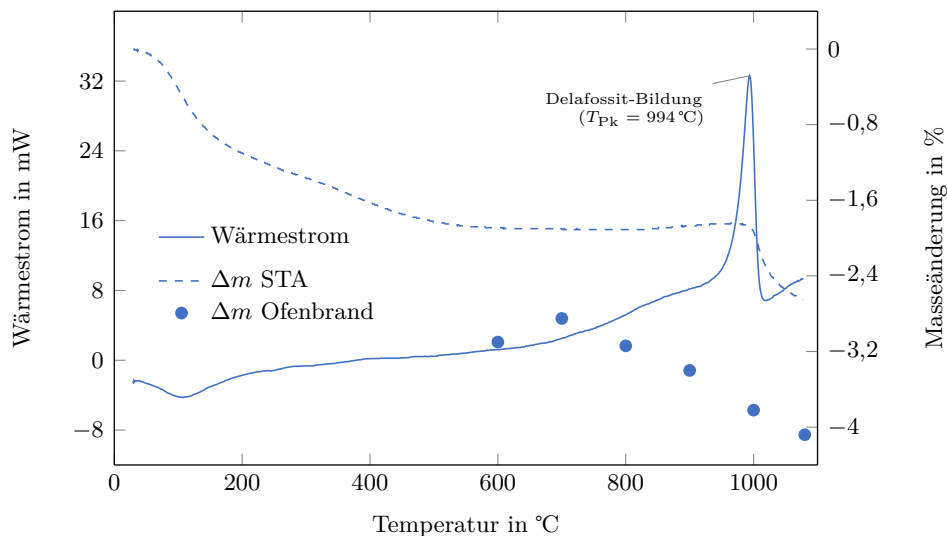


Abbildung 6.3: Simultane Thermoanalyse zur Präparation der entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Ausgangsmischung: Cu₂O + γ -Al₂O₃; Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Die Abbildung 6.4 zeigt die röntgendiffraktometrische Phasenanalyse der bei verschiedenen Temperaturen gesinterten Ausgangsmischung. Deren Bewertung gestaltet sich jedoch etwas diffizil, da das als Ausgangsstoff verwendete γ -Al₂O₃ röntgenamorph ist und somit nicht in den detektierten Diffraktogrammen zu sehen ist. Allerdings zeigt sich, dass der exotherme Effekt nahe 1000 °C wahrscheinlich als die Delafoffit-Bildung anzunehmen ist. Diese Vermutung gründet auf der Erkenntnis, dass sich der gewünschte CuAlO₂ erst bei Temperaturen ≥ 900 °C zeigt. Jedoch ist ebenso festzustellen, dass neben dem Delafoffit noch Cuprit und Korund (α -Al₂O₃) in der gesinterten Keramik vorliegen. Dies bedeutet eine unvollständige

Umsetzung der Ausgangsstoffe zum Reaktionsprodukt. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in der Bildung des Korunds liegen. Wie der Abbildung 6.4 zu entnehmen ist, bildet sich dieser schon in Ansätzen ab einer Temperatur von 700 °C. Allerdings findet eine Transformation des reaktionsfreudigen γ -Al₂O₃ zum reaktionsträgeren α -Al₂O₃ laut *Cava et al.* [92] erst oberhalb von 1000 °C statt. Vielmehr ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass der Aluminiumoxidausgangsstoff geringe Mengen an Diaspor (α -AlO(OH)) enthält, welcher infolge seiner thermischen Zersetzung schon bei Temperaturen bis 500 °C Korund bildet [93]. Schlussendlich führt die Korundbildung dazu, dass dem Cuprit der nötige Reaktionspartner fehlt und dieser somit nicht vollständig zum gewünschten Delafossit reagieren kann.

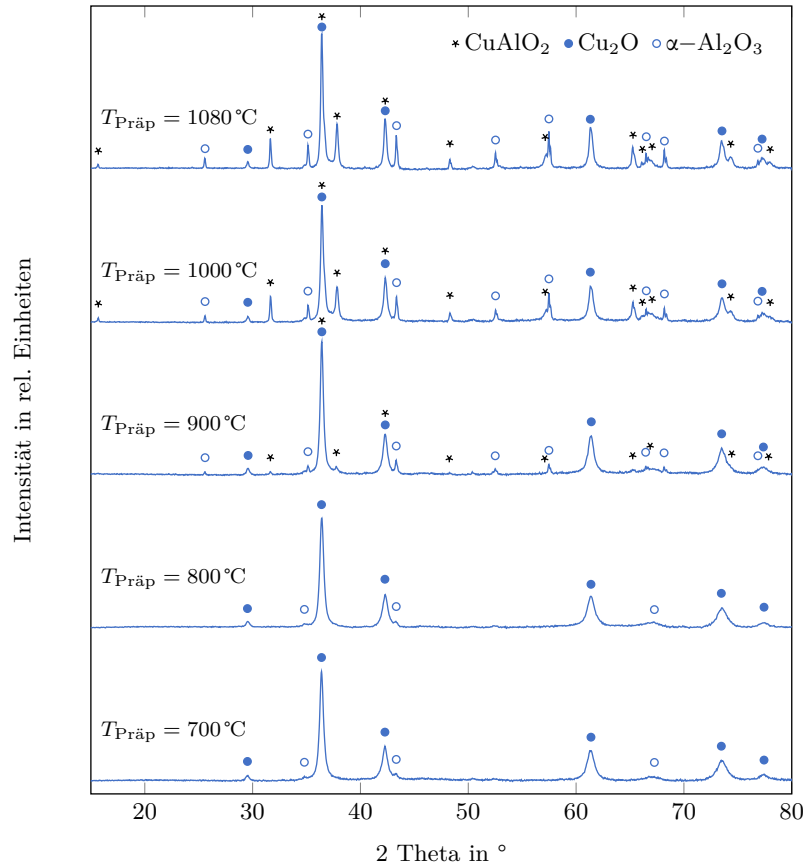
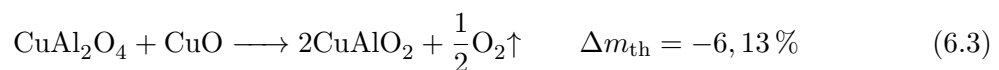


Abbildung 6.4: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Ausgangsmischung: $\text{Cu}_2\text{O} + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Präparationsatmosphäre: Argon)

Entladung der CA_b-Keramik

Die Entladung der vollständig beladenen Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik soll unter Argonatmosphäre in der Theorie nach Gleichung 6.3 stattfinden und mit einer errechneten Masseänderung von -6,13 % einhergehen.



Die thermoanalytische Untersuchung der ablaufenden Entladereaktionen in Abbildung 6.5 zeigt einen deutlichen endothermen Effekt bei knapp 1000 °C. Dieser wird zudem von einer

Masseabnahme der Probe von ca. 4,5 % begleitet. Auffällig ist hierbei, dass sich der thermische Effekt sowie die Masseabnahme in zwei Schritte unterteilen. So zeigt die Wärmestromkurve einen zweiten, kleinen „Zacken“ bei rund 1050 °C und die Kurve der Masseänderung eine Anstiegsänderung.

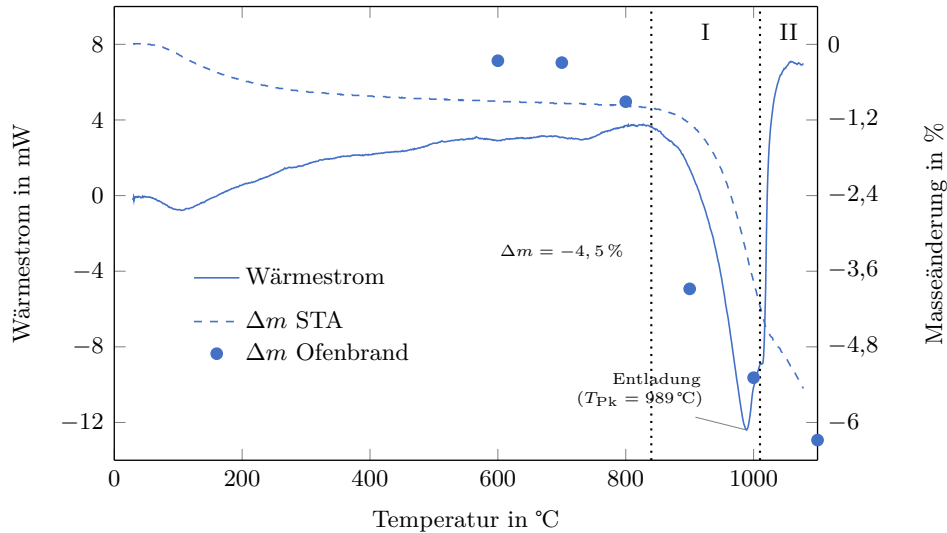
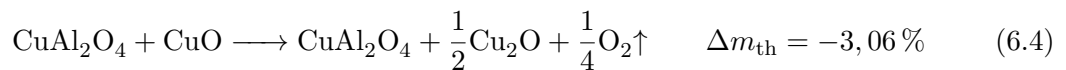


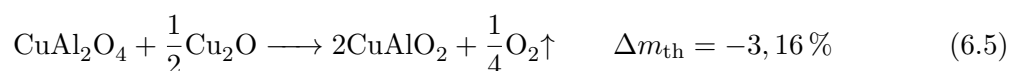
Abbildung 6.5: Simultane Thermoanalyse zur Entladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O mit den Teilschritten I & II (Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Der Vergleich der thermischen Untersuchungen mit denen aus den anschließenden Phasenanalysen der Ofenbrandversuche in Abbildung 6.6 lässt eine relativ eindeutige Klärung der beiden Teilschritte zu. Als erstes zeigt sich in **Teilschritt I** eine komplette Reduktion des freien Tenorits zu Cuprit bei 900 °C nach Gleichung 6.4.

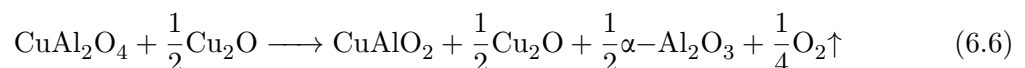


Im Ofenbrand wird bei 900 °C allerdings eine Masseabnahme von ca. 3,9 % detektiert. Diese Diskrepanz zum theoretischen Wert resultiert aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem Tenoritüberschuss in der Probe infolge eines präparativ bedingten unvollständigen Umsatzes der Ausgangsstoffe CuO und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Da letzteres röntgenamorph ist, ist dessen Präsenz zu Beginn der Messungen nicht zu ersehen.

Ab 1000 °C zeigt sich die Zersetzung des Spinells (CuAl_2O_4) und simultan die Bildung des Delafossits (CuAlO_2). Diese Reaktion bildet nach Gleichung 6.5 den **Teilschritt II** der Entladung der Keramik.



Allerdings ist zu erkennen, dass mit größerer Intensität der Delafossit-Reflexe, die der Korund-Reflexe ebenfalls zunimmt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Spinellzersetzung teilweise mit einer Korundausscheidung nach Gleichung 6.6 bei der Delafossitbildung einhergeht.



Kupfer und Aluminium liegen in der Keramik stets im molaren Verhältnis $n_{\text{Cu}} : n_{\text{Al}} = 1 : 1$ vor. Wird nun ein Teil des Aluminiums im reaktionsträgen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebunden, steht es nicht mehr für die Delafossit-Bildung zur Verfügung. Folglich bleibt ungebundenes Cuprit in der Keramik zurück. Dies ist eine mögliche Erklärung für die auftretende Dreiphasigkeit der entladenen Keramik bei 1100 °C.

Es kann festgehalten werden, dass für die Entladung der Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik, eine Temperatur von mindestens 1100 °C benötigt wird, um hierbei dem in dieser Arbeit untersuchten Prinzip der Sauerstoffseparation entsprechend Delafossit zu bilden. Diese „Hochtemperatur-Entladung“ geht mit einer Masseabnahme von 6,3 % einher. Allerdings steht bei der gesamten Sauerstoffabgabe weniger die Delafossit-Bildung im Vordergrund, sondern eher die Zersetzung des Tenorits zu Cuprit.

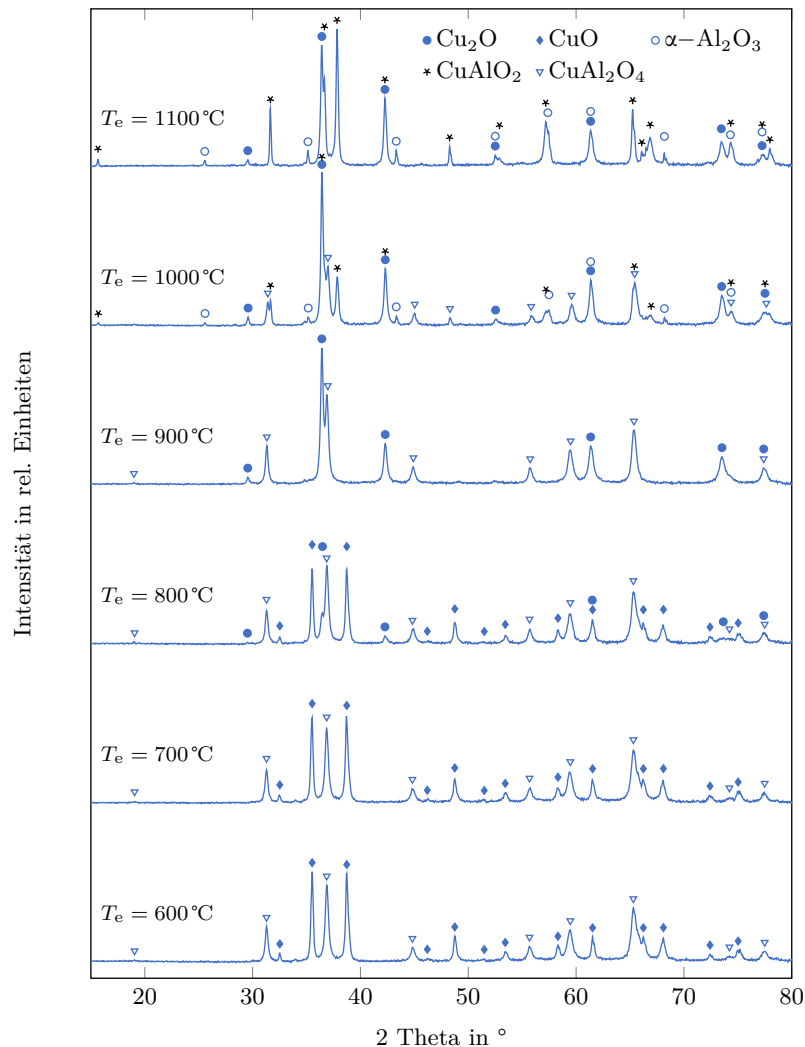
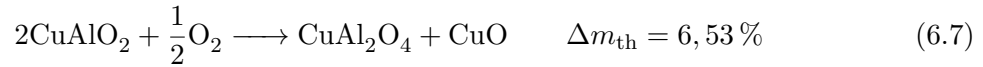


Abbildung 6.6: XRD-Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Entladeatmosphäre: Argon)

Beladung der CA_e-Keramik

Die Beladung der vollständig entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O sollte in der Theorie nach Gleichung 6.7 ablaufen und mit einer Massezunahme von 6,53 % einhergehen.



Wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, ist es in den Praxisversuchen nicht gelungen, den reinen Kupfer-Aluminium-Delafossit als entladenen Grenzzustand zu erhalten; weder durch die Präparation in Argonatmosphäre, noch durch die Entladung der beladenen Keramik. Daher werden zur Untersuchung der Beladung die bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C entladenen Keramiken aus Abbildung 6.6 herangezogen. Hierbei ist festzustellen, dass die bei 900 °C entladene Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik während der Beladung per Simultaner Thermoanalyse in Abbildung 6.7 mit 3,6 % die größte Massezunahme aufweist. Demgegenüber zeigt die bei 1000 °C entladene Keramik nahe 460 °C eine Massezunahme von 3,4 % und bei 800 ... 950 °C eine weitere von 0,1 % (s. Abb. A.3 S. 114). Die bei 1100 °C entladene Keramik zeigt bei ca. 470 °C eine Massezunahme von 2,6 % und im Temperaturbereich von 800 ... 950 °C nochmals 0,2 % (vgl. Abb. A.4 S. 114).

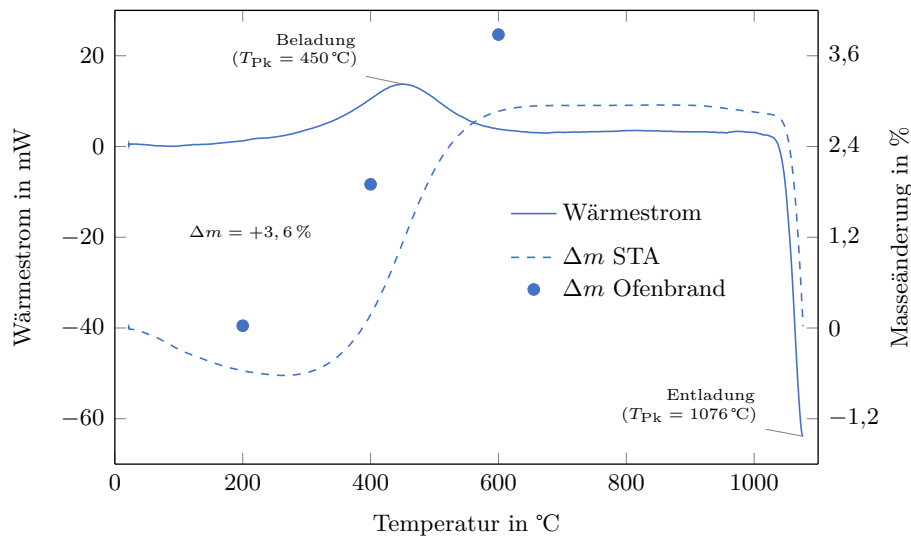


Abbildung 6.7: Simultane Thermoanalyse zur Beladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Ausgangsstoff: bei 900 °C entladene Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik aus Abb. 6.6, Analysegas: Luft) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Diese Zweiteilung der Massezunahme ergibt sich durch zwei verschiedene Beladevorgänge. Zuerst wird im Temperaturbereich von 300 ... 600 °C der Cuprit zu Tenorit umgewandelt und anschließend bei 800 ... 950 °C der Delafossit zu Spinell und Tenorit oxidiert. Die geringere Gesamtmassezunahme bei der Beladung von Keramiken höherer vorheriger Entladetemperatur liegt im höheren Delafossit- und zugleich niedrigeren Cupritgehalt dieser begründet. Da die Oxidation des Kupfer-Aluminium-Delafossits recht träge abläuft, wird während der Messung schon die Zersetzungstemperatur des entstandenen Tenorits beziehungsweise Spinells erreicht, bevor sämtlicher Delafossit umgewandelt ist. Die Ofenbrandversuche der zuvor bei 900 °C entladenen Keramik erbringen bei 600 °C eine maximale Massezunahme von 3,9 % .

Daher wird die Sauerstoffaufnahme im System Cu-Al-O maßgeblich durch die Reaktion des Cuprits zu Tenorit innerhalb der Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik nach Gleichung 6.8 bestimmt, was durch die Phasenanalyse der beladenen Keramiken in Abbildung 6.8 bestätigt wird.

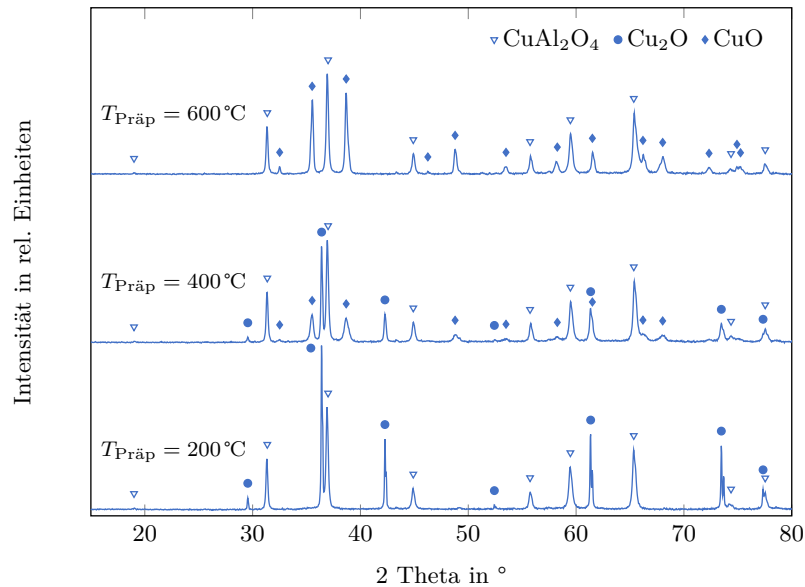
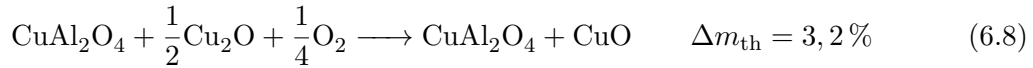


Abbildung 6.8: XRD-Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Ausgangsmaterial: bei 950°C entladene Keramik; Beladeatmosphäre: Luft)

Zusammenfassung

Es kann festgehalten werden, dass sich das System Cu-Al-O im Bezug auf Präparation und Reaktion deutlich vom Mustersystem Cu-Fe-O unterscheidet. Die Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik kann zwar ebenfalls im beladenen Zustand über die Festkörperreaktion der Ausgangsstoffe CuO und γ -Al₂O₃ in Luft präpariert werden, jedoch werden hierfür Temperaturen oberhalb von 950°C benötigt. Demgegenüber lässt sich der entladene Zustand in Form des angestrebten reinen Kupfer-Aluminium-Delafossits nicht über den betrachteten Präparationsweg herstellen. Es kommt zwar ab einer Temperatur von ungefähr 1000°C zur Delafossitbildung, allerdings wird diese von einer Korundbildung begleitet, welche den vollständigen Umsatz des Cuprits behindert.

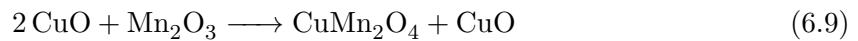
Noch deutlichere Unterschiede zeigen sich bei den Be- und Entladevorgängen. So sind vornehmlich nur die Kupferoxide des Redoxsystems 2CuO/Cu₂O an der Sauerstoffaufnahme und -abgabe beteiligt. Diese Beobachtung liegt hauptsächlich in den geringen Reaktionsgeschwindigkeiten des Kupfer-Aluminium-Spinells während der Entladung und der des Kupfer-Aluminium-Delafossits während der Beladung begründet. Hat die Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik allerdings genug Zeit zum Reagieren, kann während der Entladung bei 1100°C eine Masseabnahme

von bis zu 6,3 % erreicht werden. Jedoch zeigt sich eine, die Entladung begleitende, Korundausscheidung, welche dazu führt, dass dem Kupferoxid der nötige Reaktionspartner fehlt und dadurch das Gesamtsystem nachhaltig beeinträchtigt wird und somit eine vollständige Reversibilität der Sauerstoffreaktionen nicht gewährleistet ist.

6.2 Das System Cu-Mn-O

Präparation der CM_b-Keramik

Den vollkommen beladenen Grenzzustand der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (CM_b) soll die zweiphasige Keramik aus Kupfer-Mangan-Spinell und Tenorit bilden. Diese herzustellen, sollte nach Gleichung 6.9 durch eine in Luft stattfindende Festkörperreaktion der Ausgangsstoffe Mangan(III)-oxid (Mn₂O₃, oft als Bixbyit¹ bezeichnet) und Tenorit (CuO) realisiert werden.



Das Ergebnis der STA-Messung der Ausgangsmischung in Luft zeigt in Abbildung 6.9 einen deutlichen endothermen Effekt bei knapp 770 °C und einen zweiten stärkeren bei ca. 1050 °C. Ersterer ist mit einer geringen Massezunahme von rund 0,6 % verbunden, welche infolge weiter ansteigender Temperatur langsam aber stetig wieder abnimmt. Der zweite thermische Effekt geht mit einem deutlichen Masseverlust von ungefähr 3 % einher.

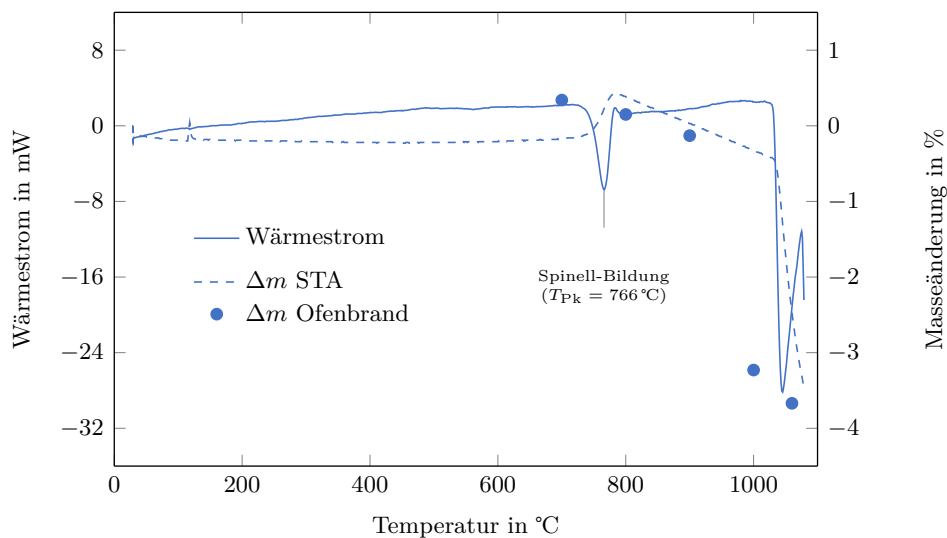


Abbildung 6.9: Simultane Thermoanalyse zur Präparation der beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (Ausgangsmischung: 2 CuO + Mn₂O₃; Analysegas: Luft) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Im Vergleich der STA-Messung mit den Phasenanalysen der Brennversuche bei verschiedenen Temperaturen aus Abbildung 6.10 lässt sich der erste endotherme Peak der STA-Kurven der gewünschten Spinell-Bildung zuordnen. Es kann somit festgehalten werden, dass im System Cu-Mn-O lediglich eine Sintertemperatur von 800 °C benötigt wird, um die gewünschte

¹Natürlich vorkommende eisenhaltige Variante des Mangan(III)-oxids

Keramik, bestehend aus dem Kupfer-Mangan-Spinell und Tenorit, herzustellen.

Die Massezu- und anschließende allmähliche -abnahme infolge der Spinell-Bildung könnte durch eine teilweise Oxidation und anschließende Reduktion des Mangans ($\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+} + \text{e}^-$) hervorgerufen werden. Diese führe zu einer überstöchiometrischen Sauerstoffaufnahme des Spinells, welche mit steigender Temperatur wieder zurückginge.

Das Auftreten von Hausmannit (Mn_3O_4) bei 900°C kann eventuell als Übergangsprodukt bei der Zersetzung des Spinells verstanden werden, da die Keramik ab 1000°C beginnt, sich zu entladen und unter deutlichem Masseverlust CuMnO_2 zu bilden.

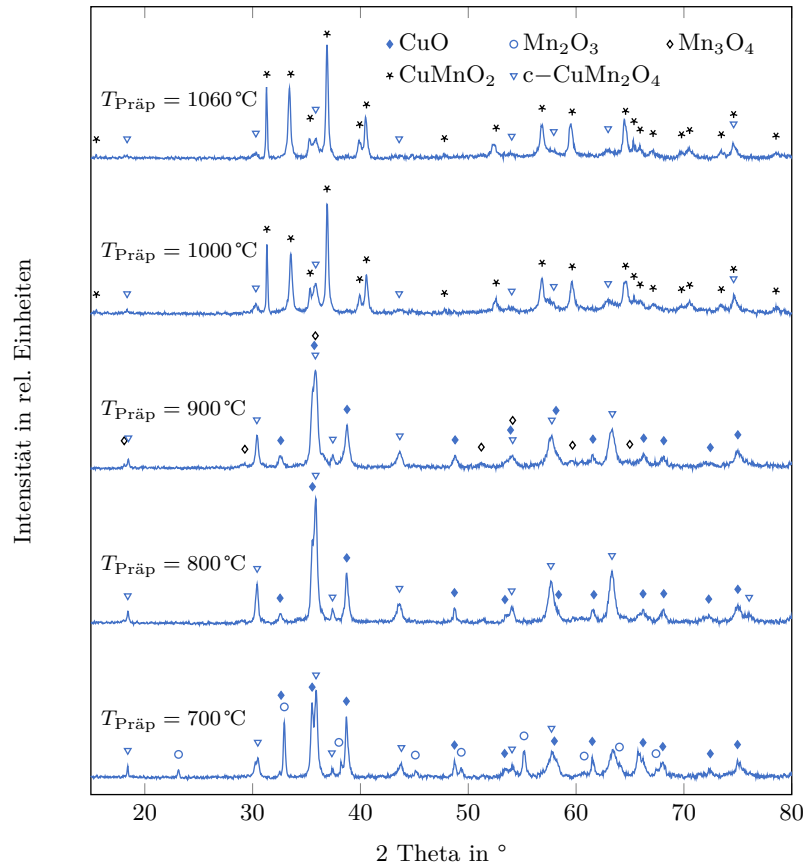
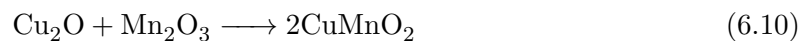


Abbildung 6.10: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Ausgangsmischung: $2\text{CuO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$; Präparationsatmosphäre: Luft)

Präparation der CM_e -Keramik

Wie in den vorangegangenen Systemen, soll auch im Cu-Mn-O-System der entladene Grenzzustand (CM_e) in Form des CuMnO_2 darstellbar sein. Daher soll wiederum aus den Ausgangsstoffen Cuprit (Cu_2O) und Mangan(III)-oxid (Mn_2O_3) das Kupfer-Mangan-Oxid durch eine Festkörperreaktion unter Argon nach Gleichung 6.10 hergestellt werden.



Die STA zeigt in Abbildung 6.11 einen deutlichen exothermen Effekt bei ungefähr 500°C , wobei über die gesamte Messung keine nennenswerte Masseänderung zu verzeichnen ist.

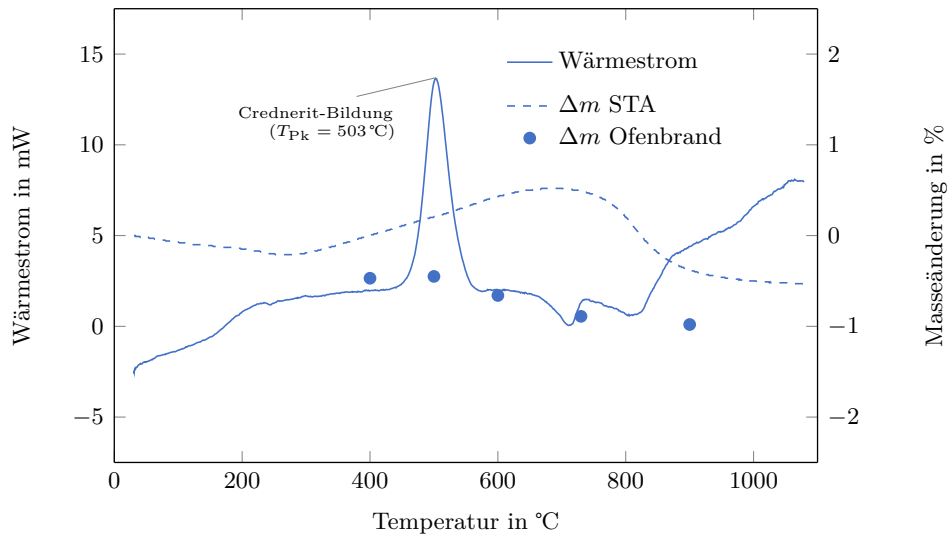


Abbildung 6.11: Simultane Thermoanalyse zur Präparation der entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (Ausgangsmischung: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$; Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

Anhand der Brennversuche und der Phasenanalysen der gesinterten Proben in Abbildung 6.12 kann dieser exotherme Effekt klar als CuMnO_2 -Bildung erkannt werden, da ab 500 °C fast ausschließlich dieses Oxid in den Proben zu detektieren ist. Jedoch bildet sich an dieser Stelle kein rhomboedrischer Kupfer-Mangan-Delafossit, sondern der monokline Crednerit. Diese Erscheinung lässt sich laut *Trari et al.* [64] durch den vom Mn^{3+} -Ion hervorgerufenen JAHN-TELLER-Effekt erklären. So liegen die Manganatome gleich der allgemeinen Delafossitstruktur im Zentrum verkippter, kantenverknüpfter und in Schichten angeordneter Sauerstoffoktaeder. Die Mn^{3+} -Ionen bewirken eine Verzerrung der Oktaeder und führen dadurch zur Verkipfung der Elementarzelle über den Winkel β und somit zur Einstellung des monoklinen Kristallsystems.

Neben der Crednerit-Bildung bleiben geringe Mengen an Cuprit und Hausmannit (Mn_3O_4) in der Probe zurück. Diese unvollständige Reaktion scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass sich das verwendete Mangan(III)-oxid zum Teil vor der Reaktion mit dem Cuprit schon zu Mn_3O_4 reduziert hat und somit dem Cuprit der nötige Reaktionspartner fehlt. Weiterhin fällt bei der Betrachtung der betreffenden Diffraktogramme auf, dass sich das als Ausgangsstoff verwendete kubische Mn_2O_3 bei 400 °C zunächst komplett in seine orthorhombische Tieftemperatur-Variante o- Mn_2O_3 umwandelt, was allerdings keine maßgebende Bedeutung für die Präparationsreaktion zu haben scheint.

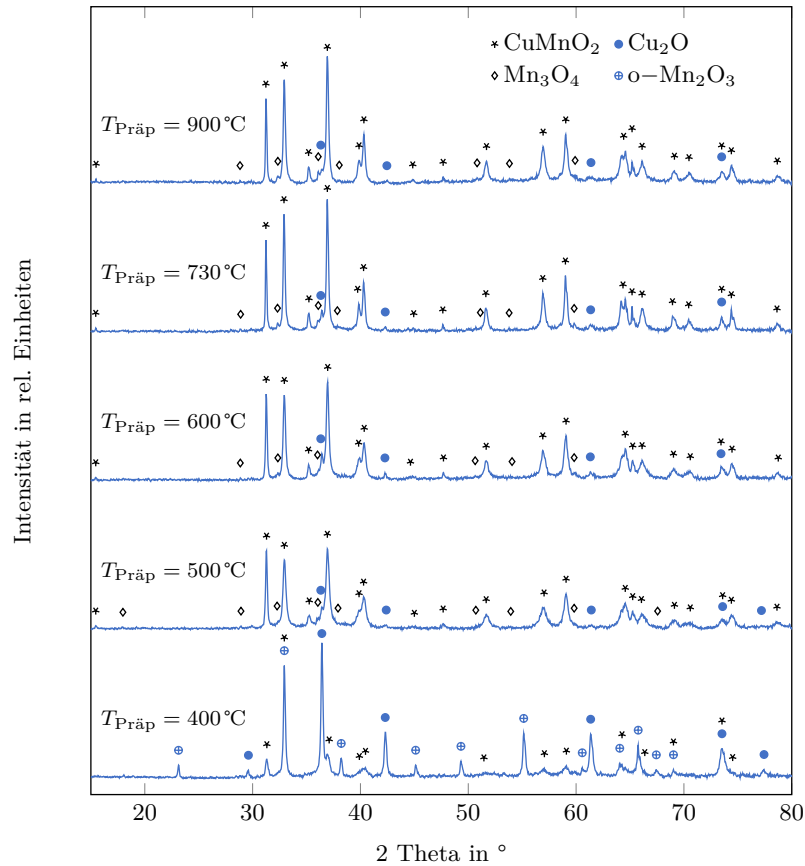
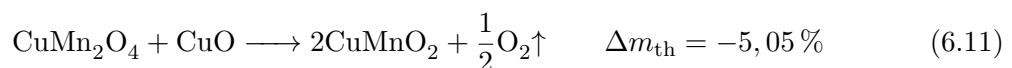


Abbildung 6.12: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O in Abhängigkeit von der Präparationstemperatur (Ausgangsmischung: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$; Präparationsatmosphäre: Argon)

Entladung der CM_b -Keramik

Die Entladung der vollständig beladenen Kupfer-Mangan-Oxidkeramik soll nach Gleichung 6.11 ablaufen und einen theoretischen Masseverlust von 5,05 % aufweisen.



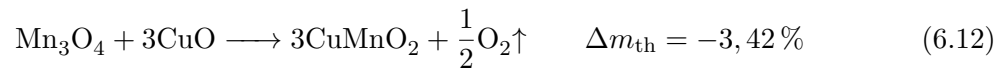
Bei der Betrachtung der Abbildung 6.13 mit den thermoanalytischen Messkurven zur Entladung in Argonatmosphäre fällt ein breiter endothermer Effekt bei $800 \dots 1000^\circ\text{C}$ auf, welcher mit einer Masseabnahme von 5,3 % verbunden ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Wärmestromkurve einen großen Haupt- und einen ihm folgenden kleinen Nebeneffekt bei ca. 1000°C aufweist.

Der Vergleich der nach Entladeversuchen aufgenommenen Diffraktogramme in Abbildung 6.14 gibt den temperaturabhängigen Phasenbestand der Keramik wieder. So liegt die Keramik bis 600°C im Ausgangszustand, bestehend aus dem kubischen Kupfer-Mangan-Spinell und Tenorit, vor. Bei 700°C wandelt sich sämtlicher kubischer Spinell in sein tetragonales Pendant um. Dies ist eine Folge der nach *Dubrovina et al.* [94] stattfindenden Kupferverarmung des Spinells, wodurch der Tenoritanteil in der Keramik steigt. Dieser Modifikationswechsel des Kupfer-Mangan-Spinells läuft genau umgekehrt zu dem des Kupfer-Eisen-Spinells ab, welcher sich mit steigender Temperatur vom tetragonalen ins kubische Kristallsystem wandelt.

Laut *Wei et al.* [95] sollte es allerdings nicht möglich sein, den tetragonalen Kupfer-Mangan-Spinell durch einfaches Abschrecken „einzufrieren“. Jedoch wird in dieser Arbeit unter Argon abgeschreckt und nicht in Luft, was ein „Festhalten“ der sich infolge des Sauerstoffpartialdrucks einstellenden Struktur eher ermöglicht. Ab 800 °C ist kaum noch Spinell in der Keramik zu finden. Lediglich der mehr oder weniger kupferfreie Hausmannit (Mn_3O_4) wird noch detektiert. Dies würde bedeuten, dass sich der Kupfer-Mangan-Spinell soweit an Kupfer verarmt hat, dass nur noch Mn_3O_4 zurückbleibt.

Im Gegensatz zum Mustersystem Cu-Fe-O, bei welchem davon ausgegangen wird, dass sich als Zwischenprodukt der Entladung Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, nur dreiwertiges Eisen) anstelle des Magnetits (Fe_3O_4) bildet, ist an dieser Stelle davon auszugehen, dass tatsächlich der Hausmannit mit zwei- und dreiwertigen Manganionen vorliegt. *Schmahl und Müller* [96] haben zur Untersuchung möglicher Phasenbestände im System Cu-Mn-O umfangreiche Untersuchungen angestellt, welche diese Annahme bekräftigen.

Entsteht Hausmannit, so würde dieser in einem nächsten Schritt mit dem in der Keramik vorliegenden Tenorit nach Gleichung 6.12 reagieren und Crednerit (CuMnO_2) bilden.



Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass bei 900 °C keinerlei Tenorit mehr in der Keramik vorliegt. Zudem ergibt eine Thermoanalyse der genannten Mischung aus Hausmannit und Tenorit einen Masseverlust von knapp 3,5 %, was dem theoretisch zu erwartenden Wert entspricht (vgl. Abb. A.5 S. 115).

Das Auftreten von Cuprit ab 900 °C könnte mit dem kleinen endothermen Effekt bei 1000 °C zusammenhängen, was zu interpretieren jedoch recht vage ist. Wahrscheinlich findet im Anschluss an die Crednerit-Bildung eine Reduktion des restlichen freien Tenorits der Keramik statt.

Nach der abgeschlossenen Entladung der Reaktiven Kupfer-Mangan-Oxidkeramik scheint sich der Phasenbestand bei 900 °C beziehungsweise 1000 °C sehr ähnlich dem der Präparation der entladenen Keramik bei 900 °C aus Abbildung 6.12 eingestellt zu haben. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich beim System Cu-Mn-O trotz der vom angestrebten Prinzip der Sauerstoffseparation aus Abschnitt 3.3 sowie vom Mustersystem Cu-Fe-O abweichenden Dreiphasigkeit um ein stabiles System handeln könnte.

Es lässt sich festhalten, dass die beladene Keramik des Systems Cu-Mn-O bei 900 °C eine vollständige Entladung vollzogen hat. Die erreichte Masseabnahme von 5,6 % zeigt sich größer als sie theoretisch nach Gleichung 6.11 zu erwarten wäre. Dieser Effekt beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf einer Reduktion des Mangans, da anscheinend zunächst die Bildung des Hausmannits vonstatten geht. Der gebildete Hausmannit könnte demnach eine reduzierende Wirkung auf den Tenorit haben, was letztlich zur Crednerit-Bildung und folglich zur vollständigen Entladung der Keramik führt.

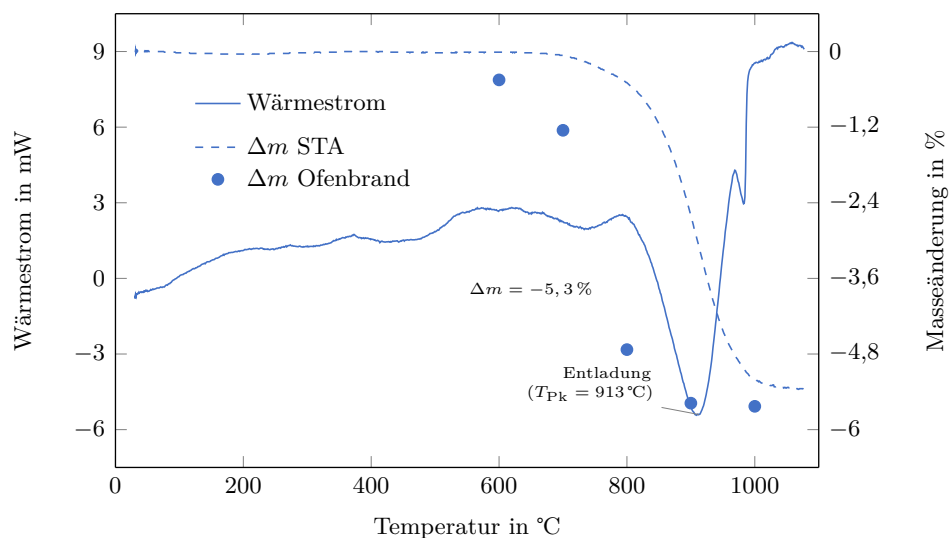


Abbildung 6.13: Simultane Thermoanalyse zur Entladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (Analysegas: Argon) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

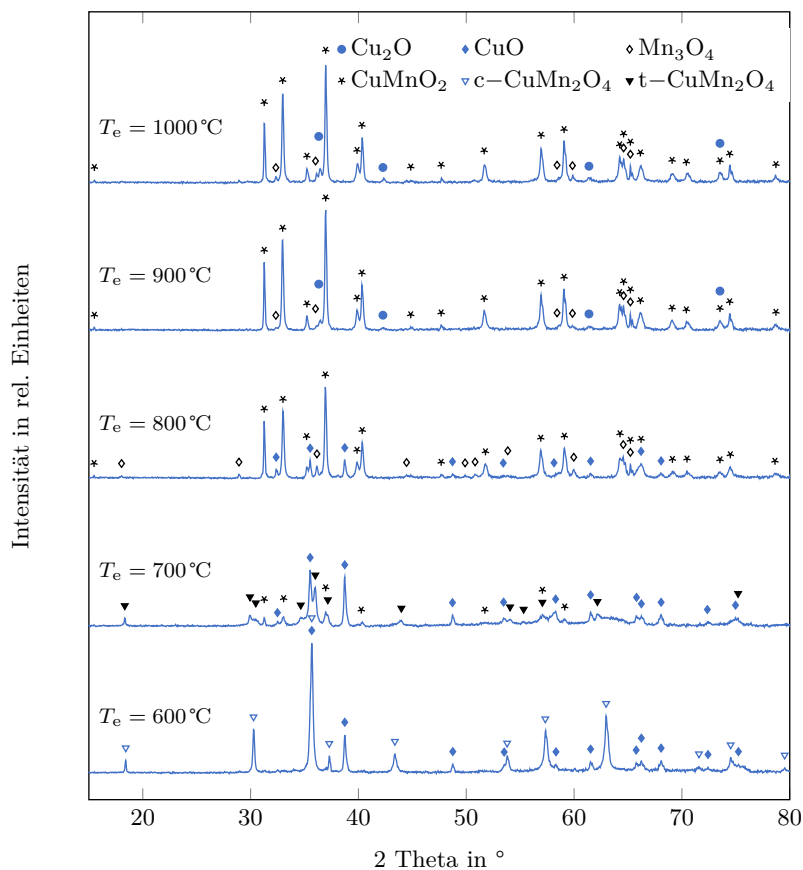
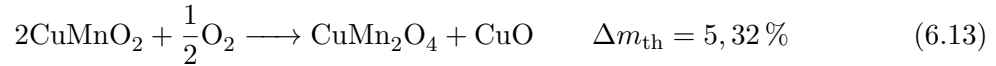


Abbildung 6.14: XRD-Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen entladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (Entladeatmosphäre: Argon)

Beladung der CM_e-Keramik

Die Beladung der entladenen Kupfer-Mangan-Oxidkeramik in Luft soll theoretisch nach Gleichung 6.13 ablaufen und infolge der Sauerstoffaufnahme mit einer Massezunahme von 5,32 % verbunden sein.



Die zur Beladung durchgeführte STA-Messung zeigt in Abbildung 6.15 einen klaren exothermen Effekt bei 375 °C, welcher mit einer Massezunahme von 5,9 % verbunden ist. Dies widerspricht dem aus Gleichung 6.13 errechneten theoretischen Wert insofern, dass 0,6 % Sauerstoff zu viel eingebaut wird. Dieses Phänomen tritt ebenso bei der Präparation des beladenen Zustands in diesem System, also der zweiphasigen Keramik aus Kupfer-Mangan-Spinell und Tenorit in Abschnitt 6.2 auf Seite 63, auf. Dort ergibt sich bei der Reaktion der Ausgangsstoffe zu den Reaktionsprodukten ebenfalls eine Massezunahme von 0,6 %. Es könnte vermutet werden, dass es sich hierbei um eine überstöchiometrische Beladung des Kupfer-Mangan-Spinells handelt, welche infolge einer teilweisen Oxidation der Mn³⁺- zu Mn⁴⁺-Ionen hervorgerufen wird. Allerdings ist vielmehr anzunehmen, dass der im entladenen Ausgangszustand vorliegende Hausmannit während der Beladung ebenfalls vollständig oxidiert wird und dies dadurch zu einer größeren Massezunahme führt.

Nach der vollständigen Beladung ab 450 °C liegen in der Reaktiven Kupfer-Mangan-Oxidkeramik wieder die beiden Phasen kubischer Kupfer-Mangan-Spinell und Tenorit vor.

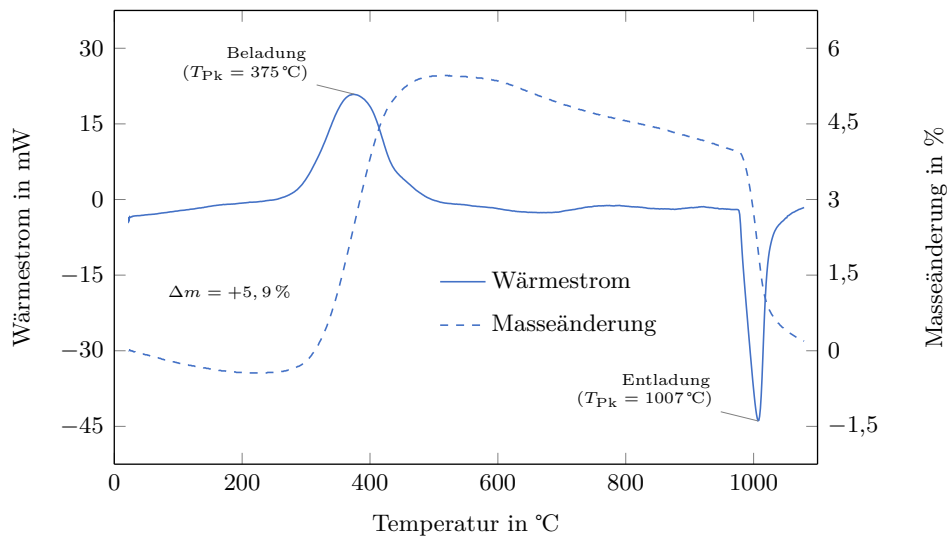


Abbildung 6.15: Simultane Thermoanalyse zur Beladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (Analysegas: Luft)

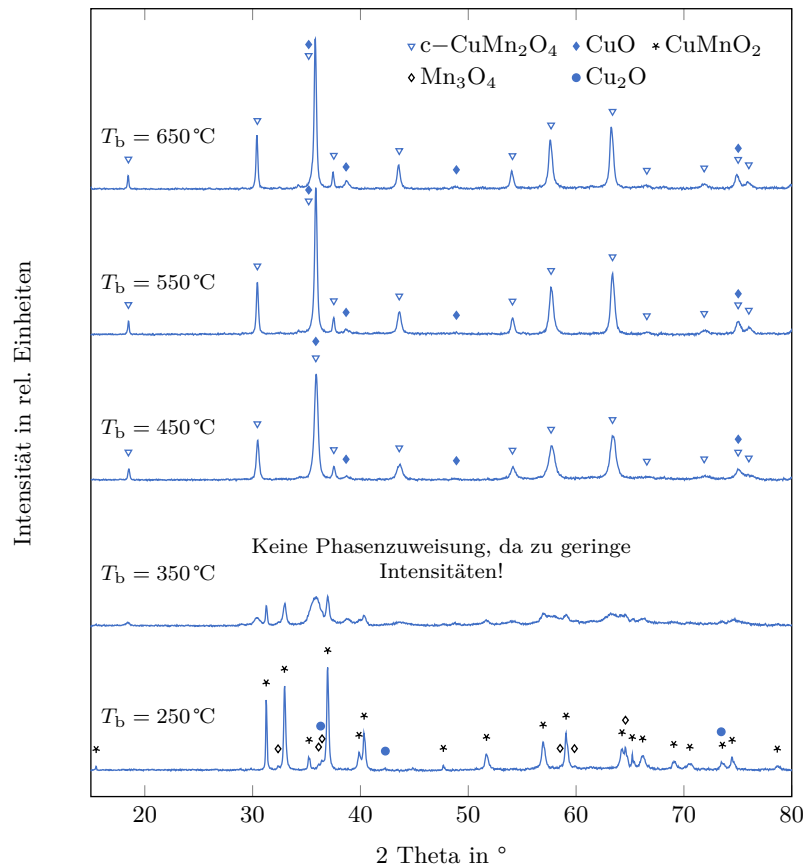


Abbildung 6.16: XRD-Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (Beladeatmosphäre: Luft)

Zusammenfassung

Das System Cu-Mn-O kann grundlegend in seinen Eigenschaften mit dem Mustersystem Cu-Fe-O verglichen werden. So können beide Grenzzustände über eine Festkörperpräparation der jeweiligen pulverförmigen Ausgangsstoffe in Luft beziehungsweise Argon präpariert werden. Allerdings ist festzustellen, dass die Präparationstemperaturen mit unter 800°C für den beladenen und ungefähr 550°C für den entladenen Zustand zum Teil deutlich unter denen des Mustersystems Cu-Fe-O liegen. Die Ent- und Beladung laufen ebenfalls vorteilhaft bei geringeren Temperaturen und gleichzeitig mit größeren Sauerstoffaustauschmengen ab. So wird für die Entladung eine Temperatur von 900°C benötigt, um eine Masseabnahme von 5,6 % zu erreichen. Demgegenüber findet die Beladung schon ab einer Temperatur von 450°C statt und geht mit einer Massezunahme von 5,9 % einher.

Im Gegensatz zum Cu-Fe-O-System entsteht bei der Entladung der CM-Keramik nicht der alleinige Delafossit, sondern eine Dreiphasigkeit, bestehend aus Crednerit (monoklin verzerrtes Delafossit-Pendant), Hausmannit und Cuprit. Dieser Phasenbestand stellt eine Art „Tiefenentladung“ der Reaktiven Oxidkeramik dar, da nicht nur das Kupfer, sondern auch ein Teil des Mangans an der Be- und Entladung teilnimmt und somit die mögliche Sauerstoffaustauschmenge weiter erhöht. Bei der Beladung werden, wie im Cu-Fe-O-System, der Spinell und Tenorit gebildet.

Es kann festgehalten werden, dass das System Cu-Mn-O vollständig reversibel arbeitet.

7 Eigenschaften von Mischsystemen hinsichtlich der Sauerstoffseparation

7.1 Untersuchte Zusammensetzungen der Mischsysteme

Neben der Untersuchung der drei Hauptsysteme stehen zudem Mischungen aus diesen im Blickfeld dieser Arbeit. Hierzu sollen die in Abbildung 7.1 dargestellten drei Mischreihen aus jeweils zwei Hauptsystemen mit je fünf Zusammensetzungen hinsichtlich der Präparation der beladenen Mischkeramik sowie ihrer Ent- und Beladereaktionen untersucht und miteinander verglichen werden.

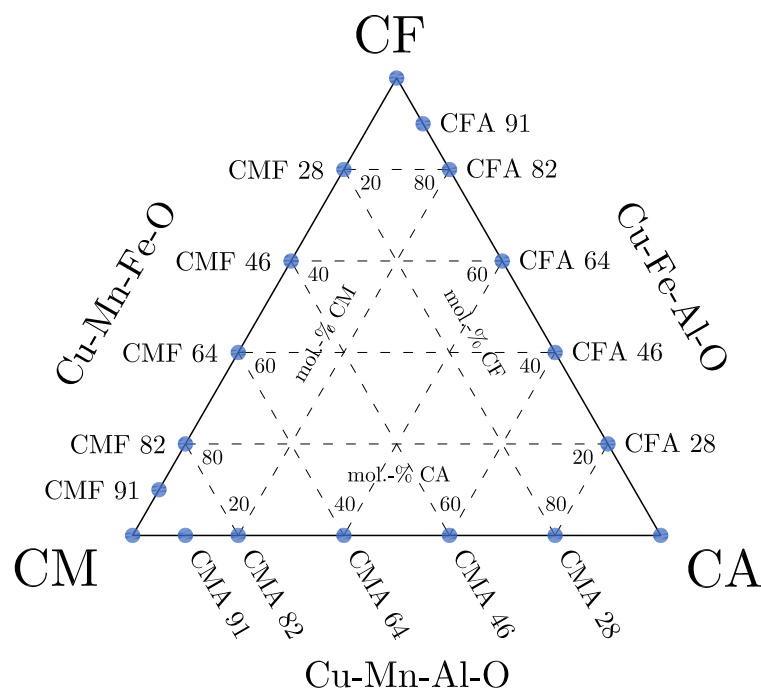


Abbildung 7.1: Übersicht zur Einordnung der untersuchten Mischkeramiken

Zielstellung dieser Untersuchungen ist zum einen die Frage nach der Möglichkeit des Einsatzes von Mischsystemen für die Sauerstoffseparation überhaupt und zum anderen die nach einer etwaigen Kombinierung verschiedener Eigenschaften der Hauptsysteme, um hierdurch die Zusammensetzungen hinsichtlich Reaktionstemperaturen, Sauerstoffspeicherkapazitäten sowie Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktiven Oxidkeramiken zu optimieren.

Praxisbezogen sollen für die nachfolgenden Untersuchungen lediglich die beladenen Grenz-zustände der Mischkeramiken präpariert werden, an welchen anschließend die Ent- und Beladeuntersuchungen durchgeführt werden.

Die Bezeichnung der Mischkeramiken setzt sich, wie bei den Hauptsystemen, aus den Kürzeln C, F, A und M für oxidische Verbindungen der Elemente Kupfer, Eisen, Aluminium und Mangan sowie der Angabe der Beladezustände über ein tiefgestelltes b für beladen und e für entladen zusammen. Da die Mischkeramiken prinzipiell Mischungen jeweils zweier Hauptsysteme darstellen, wird deren molares Mischungsverhältnis durch zwei nachstehende Ziffern angegeben, wobei die erste den molaren Anteil des ersten und die zweite den des zweiten Hauptsystems anzeigt. So sind beispielsweise die Mischkeramik CMA 46 eine Mischung aus 40 mol-% CM (Kupfer-Mangan-Oxidkeramik) und 60 mol-% CA (Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik) oder CMF 82 eine Mischung aus 80 mol-% CM (Kupfer-Mangan-Oxidkeramik) und 20 mol-% CF (Kupfer-Eisen-Oxidkeramik).

7.2 Das Mischsystem Cu-Fe-Al-O

Präparation der CFA_b-Mischkeramik

Das Mischsystem Cu-Fe-Al-O, kurz CFA, stellt eine Mischung der Systeme Cu-Fe-O und Cu-Al-O dar. Die Präparation erfolgt durch die Ausgangsstoffe Tenorit (CuO), Hämatit (Fe₂O₃) und Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃) in verschiedenen Mischungsverhältnissen (s. Tab. A.6 S. 115).

Die Untersuchungen dieser Mischungen mithilfe der Simultanen Thermoanalyse zeigen in der Abbildung 7.2 eine deutliche Abhängigkeit der Messkurven von der Mischungszusammensetzung. So fällt zunächst eine mit zunehmendem Aluminiumgehalt ausgeprägtere Masseabnahme zu Beginn der Messungen auf. Diese liegt, wie schon in Abschnitt 6.1 beschrieben, in der anfänglichen Wasserabgabe des verwendeten Aluminiumoxids begründet. Weiterhin verringert sich die Intensität des endothermen Wärmeeffekts der Spinell-Bildung mit zunehmendem Aluminiumgehalt in der Probe und die Peaktemperatur T_{Pk} verschiebt sich in Richtung höherer Werte. Diese Erscheinung lässt sich in Abbildung 7.3 mit dem Vergleich der aufgenommenen Diffraktogramme im Brennofen präparierter Proben erklären.

Die Probe (1) ist die reine vollständig beladene Kupfer-Eisen-Oxidkeramik CF und die Probe (7) die vollständig beladene Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik CA. Jede dieser beiden Keramiken beinhaltet den jeweiligen Spinell und Tenorit. Werden hiermit nun die Mischkeramiken (2) ... (6) verglichen, so fällt auf, dass in all diesen Keramiken die drei Phasen Kupfer-Eisen-Spinell, Kupfer-Aluminium-Spinell und Tenorit detektiert werden können. Eine Kupfer-Eisen-Aluminium-Oxid-Mischphase kann nicht gefunden werden. Dies bedeutet demnach, dass die Systeme Cu-Fe-O und Cu-Al-O getrennt voneinander in der präparierten beladenen CFA-Keramik vorliegen. Demzufolge laufen die Kupfer-Eisen- und die Kupfer-Aluminium-Spinell-Bildung getrennt voneinander ab, was eine Überlagerung der thermischen Effekte in der Thermoanalyse zur Folge hat. Da die Bildung des Kupfer-Eisen-Spinells aus seinen Ausgangsstoffen eine stark endotherme Reaktion darstellt und die des Kupfer-Aluminium-Spinells kaum einen Wärmeeffekt zeigt, verringert sich die Intensität des Effektes im Gesamtsystem mit zunehmendem Aluminiumgehalt.

Weiterhin kann bei den Untersuchungen festgestellt werden, dass alle aluminiumhaltigen Proben selbst bei 1100°C noch nicht schmelzen, wie dies bei reiner Kupfer-Eisen-Oxidkeramik

der Fall ist. Diese Erkenntnis ist möglicherweise für spezielle Einsätze der Keramiken bei sehr hohen Temperaturen von Belang.

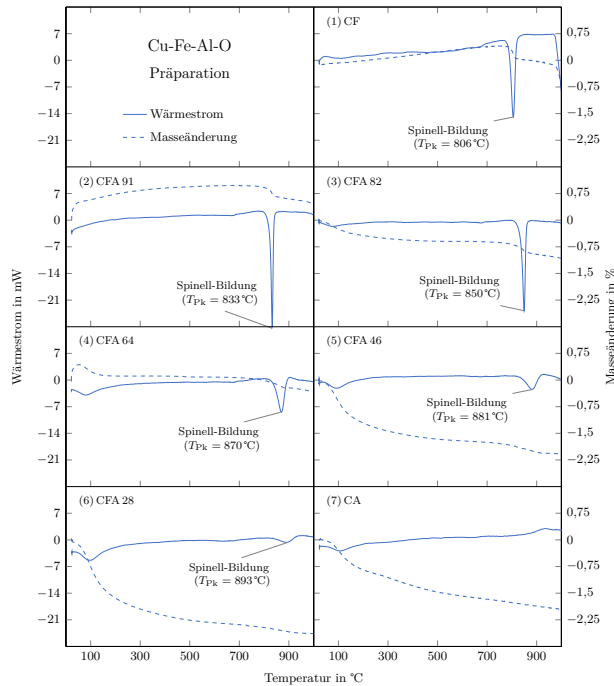


Abbildung 7.2: STA-Vergleich zur Präparation der beladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O (Ausgangsstoffe: CuO, Fe₂O₃, γ-Al₂O₃; Analysegas: Luft)

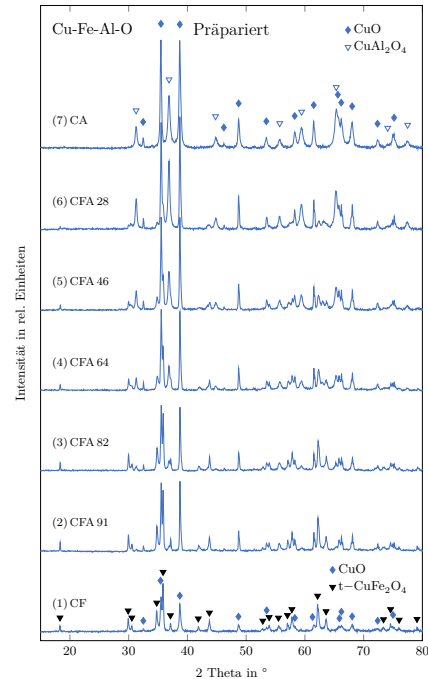


Abbildung 7.3: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O (Ausgangsstoffe: CuO, Fe₂O₃, γ-Al₂O₃; Präparationstemperaturen: (1) $T_{\text{Präp}} = 850^\circ\text{C}$, (2) ... (7) $T_{\text{Präp}} = 900^\circ\text{C}$; Präparationsatmosphäre: Luft)

Entladung der CFA_b-Mischkeramik

Die Entladungen der Keramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O zeigen bei der Thermoanalyse in Abbildung 7.4 stets ausgeprägte endotherme Effekte bei ungefähr 1000 ... 1025 °C, welche mit im Messbereich detektierten Masseabnahmen von rund 5 % einhergehen.

Nach der Entladung der Keramiken stellt sich deren Phasenbestand wiederum als Mischung der entladenen Grenzzustände der beiden Hauptssysteme Cu-Fe-O und Cu-Al-O dar. So ist den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 7.5 zu entnehmen, dass je nach Mischungsverhältnis Kupfer-Eisen-Delafossit, Kupfer-Aluminium-Delafossit und Cuprit in den Mischkeramiken vorzufinden sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich keine Mischphasen bilden und die Entladevorgänge der beiden Hauptssysteme im Mischsystem parallel verlaufen.

Bei der Entladung der reinen Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik (7) CA bildet sich neben Delafossit und Cuprit auch Korund, wie schon in Abschnitt 6.1 beschrieben. Ist die Keramik allerdings eisenhaltig, findet keine Korundbildung mehr statt. So können in den Zusammensetzungen CFA 28 bis CFA 91 nur die genannten drei Phasen CuFeO₂, CuAlO₂ und Cu₂O detektiert werden.

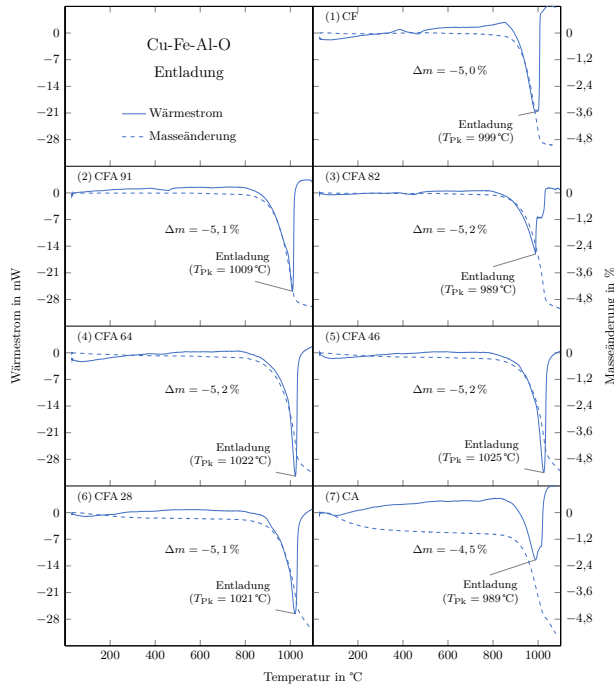


Abbildung 7.4: STA-Vergleich zur Entladung der präparierten Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O aus Abb. 7.3 (Analysegas: Argon)

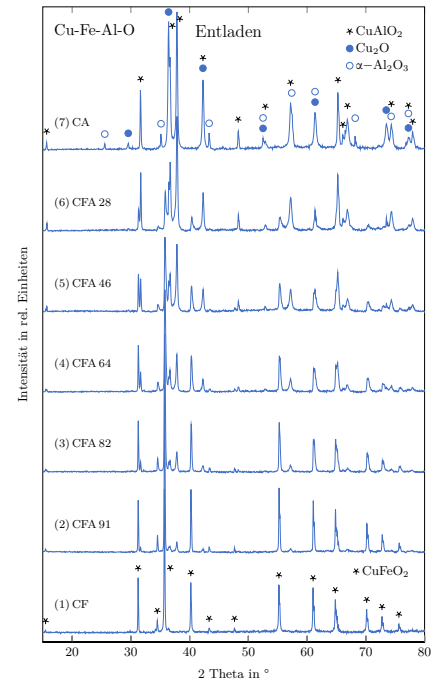


Abbildung 7.5: XRD-Vergleich der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O (Entladetemperaturen: (1) $T_e = 1000^\circ\text{C}$, (2) ... (6) $T_e = 1025^\circ\text{C}$, (7) $T_e = 1100^\circ\text{C}$; Entladatmosphäre: Argon)

Beladung der CFA_e-Mischkeramik

Die Beladung der entladenen Mischkeramik CFA wird in der Thermoanalyse in Abbildung 7.6 durch einen breiten exothermen Effekt in Verbindung mit einer deutlichen Massezunahme angezeigt und läuft je nach Zusammensetzung im Temperaturbereich von circa $350 \dots 800^\circ\text{C}$ ab. Den Messkurven ist zu entnehmen, dass es sich bei der Beladung der Mischkeramik um eine Überlagerung mehrerer Vorgänge handelt. So kann der exotherme Effekt prinzipiell in zwei Teileffekte unterteilt werden, welche sich bei circa 600°C überlagern. Mit steigendem Aluminiumgehalt erhöht sich die Intensität des ersten Teileffekts, während die des zweiten allmählich abnimmt.

Die Massezunahme verringert sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Mischkeramik, wobei die CFA 28 den geringsten Wert aufweist. Diese Erscheinung geht mit der zuvor vorhandenen Menge an Kupfer-Aluminium-Delafossit in der entladenen Keramik einher, da der CuAlO_2 in Luft nur wenig und sehr träge Sauerstoff aufnimmt [59]. Im reinen Kupfer-Aluminium-System CA bildet sich während der Entladung reaktionsträger Korund und folglich dementsprechend mehr Cuprit als dies bei CFA 28 der Fall ist (vgl. Abb. 7.5 (7) und (6)). Diese größere Menge an Cuprit, welcher bei der Beladung unter Sauerstoffaufnahmen zu Tenorit reagiert, führt wiederum zu einer höheren Sauerstoffaufnahme der CA-Keramik (7) in Abbildung 7.6.

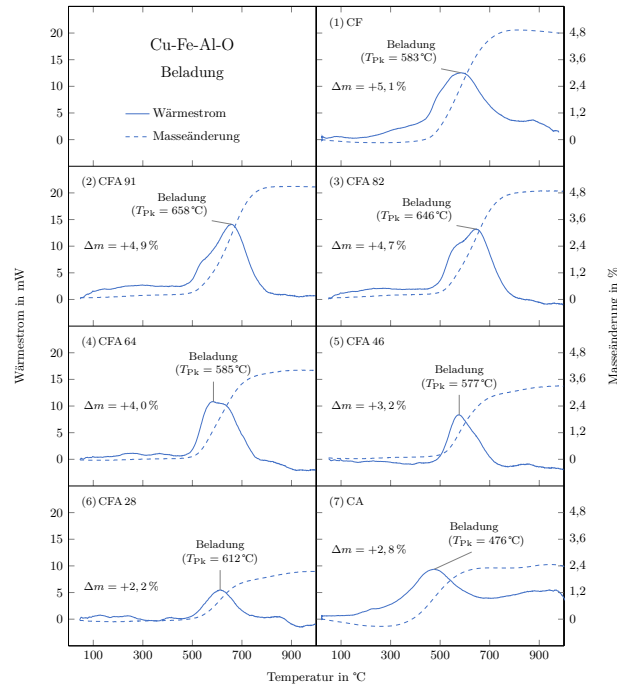


Abbildung 7.6: STA-Vergleich zur Beladung der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O aus Abb. 7.5 (Analysegas: Luft)

7.3 Das Mischsystem Cu-Mn-Al-O

Präparation der CMA_b-Mischkeramik

Das Mischsystem Cu-Mn-Al-O, kurz CMA, stellt die Kombination der Systeme Cu-Mn-O und Cu-Al-O dar. Die Präparation erfolgt über Mischungen der Ausgangsstoffe Tenorit (CuO), Mangan(III)-oxid (Mn₂O₃) und Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃) mit verschiedenen Mischungsverhältnissen (s. Tab. A.7 S. 115).

Die thermoanalytische Untersuchung der Ausgangsmischungen in Abbildung 7.7 erbringt endotherme Effekte mit Peaktemperaturen T_{pk} zwischen 766°C und 844°C. Mit steigendem Aluminiumgehalt der Keramik verschiebt sich die Peaktemperatur in Richtung höherer Werte und die Intensität des Wärmestromsignals nimmt deutlich ab.

Dieses Phänomen ist wie beim CFA damit zu erklären, dass sich keine durchgehenden Mischphasen zwischen den Systemen Cu-Mn-O und Cu-Al-O bilden, sondern alle Phasen der beiden Hauptsysteme nach der Präparation in den Mischkeramiken vorliegen. So zeigen die Phasenanalysen der Keramiken CMA 91 ... 28 in Abbildung 7.8 (2) ... (6), dass in diesen die Phasen Kupfer-Mangan-Spinell, Kupfer-Aluminium-Spinell und Tenorit vorliegen. In den manganreichen Keramiken kann zudem noch Hausmannit detektiert werden. Somit überlagern sich wiederum der deutlich ausgeprägte thermische Effekt der Kupfer-Mangan-Spinell-Bildung und die kaum detektierbare Kupfer-Aluminium-Spinell-Bildung, was zur Intensitätsverminderung des Gesamteffektes bei höheren Aluminiumgehalten führt.

Die detektierte, mit steigendem Aluminiumgehalt zunehmende Masseabnahme bei der Präparation ist, wie beim Mischsystem Cu-Fe-Al-O, auf einen anfänglichen Verlust anhaftenden oder gebundenen Wassers des verwendeten γ -Al₂O₃ zurückzuführen (vgl. Abschnitt 6.1).

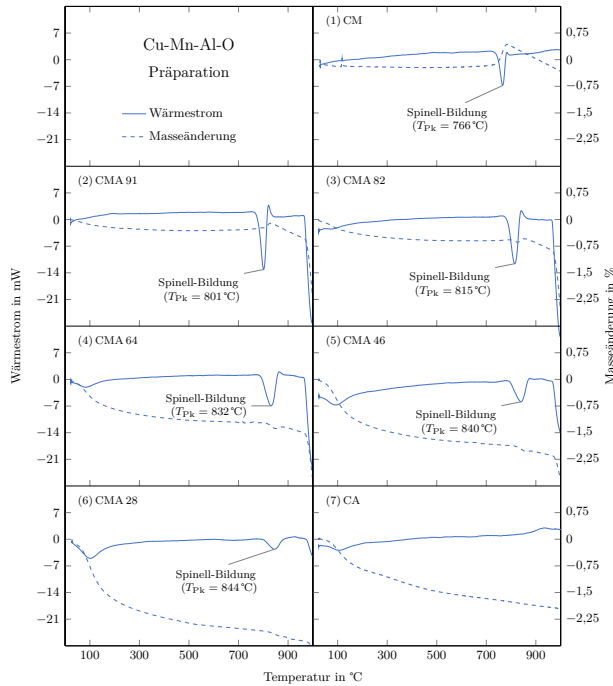


Abbildung 7.7: STA-Vergleich zur Präparation der beladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Al-O (Ausgangsstoffe: CuO, Mn₂O₃, γ-Al₂O₃; Analysegas: Luft)

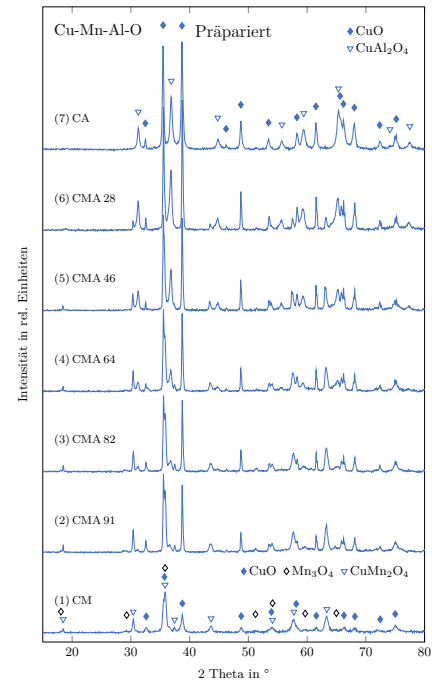


Abbildung 7.8: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Al-O (Ausgangsstoffe: CuO, Mn₂O₃, γ-Al₂O₃; Präparationstemperaturen: $T_{\text{Präp}} = 900^\circ\text{C}$; Präparationsatmosphäre: Luft)

Entladung der CMA_b-Mischkeramik

Die Entladung der Mischkeramiken CMA_b findet, wie den STA-Kurven in Abbildung 7.9 entnommen werden kann, über einen weiten Temperaturbereich von zum Teil unter 800 °C bis über 1000 °C mit der offensichtlichen Überlagerung mehrerer Prozesse statt. Im aufgenommenen Messbereich zeigen sich hierbei Masseabnahmen von circa 4,5 ... 5,1 %, was einer annähernd vollständigen zu erwartenden Entladung entspricht.

Die Wärmestromkurve zeigt einen breiten Effekt mit einem kleinen „Zacken“ bei knapp 1000 °C. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt der CMA-Keramik nimmt die Intensität des breiten Effektes ab und die des „Zackens“ zu.

Die Phasenanalysen der im Ofen unter Argonatmosphäre entladenen Keramiken zeigen in Abbildung 7.10, wie dies auch im Cu-Fe-Al-O-System der Fall ist, dass diese aus einer Mischung der entladenen Grenzzustände der beiden Hauptsysteme bestehen. So weisen alle untersuchten Keramiken CMA 91 ... 28 die drei Phasen Crednerit, Kupfer-Aluminium-Delafossit und Cuprit in unterschiedlichen Mengenverhältnissen auf. Nach Töpfer *et al.* [97] ist es allerdings möglich, Kupfer-Aluminium-Mangan-Delafossite als feste Lösungen der Art CuAl_{1-x}Mn_xO₂ ($0 \leq x \leq 0,2$) herzustellen. Daher kann an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass dies auch in dem hier betrachteten Mischsystem in gewissem Maße stattfindet. Nichtsdestotrotz ist zu erkennen, dass mit steigendem Aluminiumgehalt der CMA-Keramik die Cupritbildung deutlich zunimmt. Dies erklärt auch die Zunahme der Intensität des erwähnten „Zackens“ in den Wärmestromkurven.

Ein Vergleich der Phasenanalysen (7) und (6) der Abbildung 7.10 zeigt, dass auch in diesem Mischsystem die Korundbildung, wie sie bei der Entladung der reinen CA-Keramik auftritt, ausbleibt, sobald die Keramik manganhaltig ist. Zudem ist in Abbildung 7.10 beim Vergleich der Phasenanalysen (1) und (2) keine Hausmannitbildung zu erkennen, wie sie in der reinen CM-Keramik auftritt, sobald Aluminium in der Keramik gebunden ist.

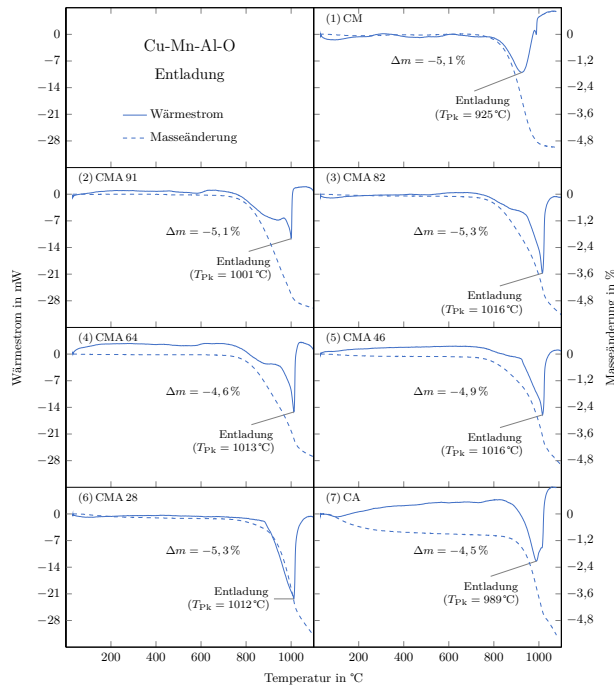


Abbildung 7.9: STA-Vergleich zur Entladung der präparierten Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Al-O aus Abb. 7.8 (Analysegas: Argon)

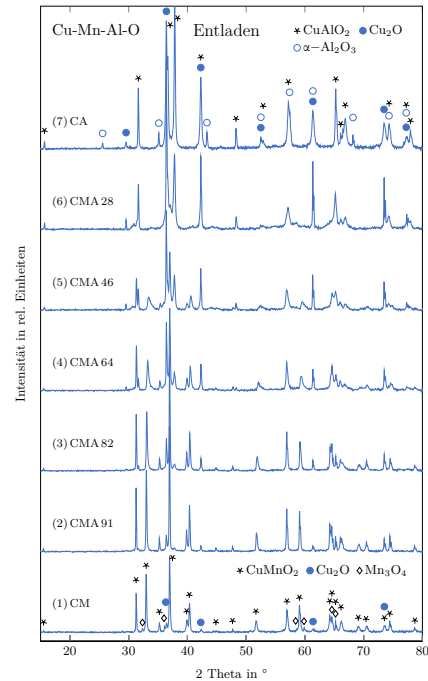


Abbildung 7.10: XRD-Vergleich der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Al-O (Entladetemperaturen: (1) $T_e = 1000^\circ\text{C}$, (2) ... (6) $T_e = 1020^\circ\text{C}$, (7) $T_e = 1100^\circ\text{C}$; Entladatmosphäre: Argon)

Beladung der CMA_e-Mischkeramik

Die Beladung der CMA_e-Mischkeramik stellt sich ebenfalls als Überlagerung verschiedener Vorgänge dar. Den thermoanalytischen Untersuchungen in Abbildung 7.11 ist zu entnehmen, dass sich diese über Temperaturbereiche von circa 400°C bis teilweise über 700°C erstrecken und hierbei aus zwei sich überlappenden exothermen Effekten bestehen. Diese beiden Effekte lassen sich grob in einen ersten unter und einen zweiten über 500°C einteilen. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Intensität des ersten ab, während die des zweiten steigt. Dieses Phänomen ist umgekehrt zu den Beobachtungen bei der Beladung der CFA-Keramik, wo mit steigendem Aluminiumgehalt die Intensität des ersten zu- und die des zweiten abnimmt. Die Massezunahmen verringern sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt von über 6 % auf unter 3 %. Dies ist wiederum der Menge an Kupfer-Aluminium-Delafossit in der entladenen Keramik geschuldet, da dieser, wie oben schon erwähnt, vergleichsweise träge reagiert und nur minimal zur Sauerstoffaufnahme der Keramik beiträgt.

Reine CM-Keramik zeigt nach Erreichen der maximalen Massezunahme während der Beladung bei weiterem Temperaturanstieg eine schleichende Masseabnahme. Mit steigendem Aluminiumgehalt der CMA-Keramik wird dieser Effekt minimiert. So zeigt sich bei den Keramiken CMA 64 ... 28 eine annähernd gleichbleibende oder leicht ansteigende Massezunahme bei weiterer Temperaturerhöhung.

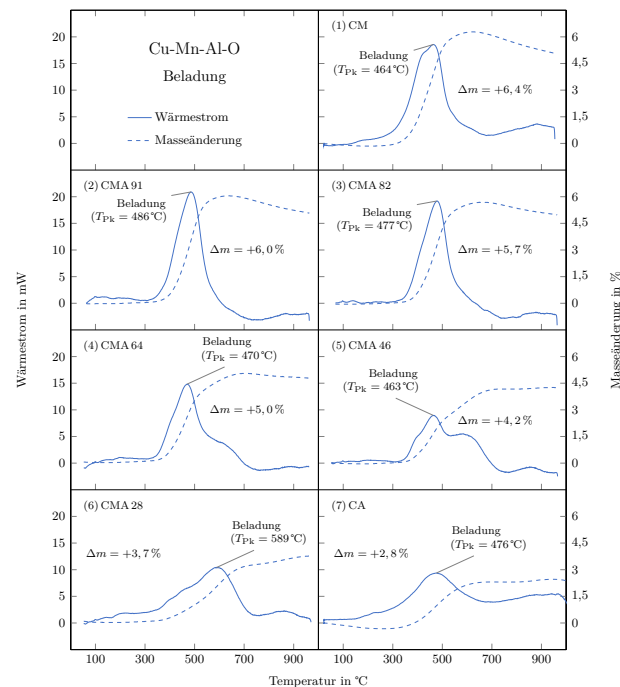


Abbildung 7.11: STA-Vergleich zur Beladung der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Al-O aus Abb. 7.10 (Analysegas: Luft)

7.4 Das Mischsystem Cu-Mn-Fe-O

Präparation der CMF_b-Mischkeramik

Das Mischsystem Cu-Mn-Fe-O, kurz CMF, ist die Mischung der Hauptsysteme Cu-Mn-O und Cu-Fe-O. Für dessen Herstellung werden die Ausgangsstoffe Tenorit (CuO), Mangan(III)-oxid (Mn₂O₃) und Hämatit (Fe₂O₃) in den jeweiligen Mischungsverhältnissen (s. Tab. A.8 S. 115) verwendet.

Die thermoanalytische Untersuchung der Ausgangsstoffe in Abbildung 7.12 erbringt in allen Mischungen CMF 91 ... 28 einen endothermen Effekt mit Peaktemperaturen zwischen ungefähr 760 °C und 780 °C. Dieser Effekt wird bei den manganreichen Proben von einer Massezunahme und bei eisenreichen Proben von einer Masseabnahme begleitet. Im Anschluss an diesen Effekt findet bei allen Proben mit weiterer Temperaturerhöhung eine Masseabnahme statt und die Mischkeramiken beginnen ab Temperaturen oberhalb von 950 °C, sich zu entladen.

Den Phasenanalysen der präparierten Keramiken in Abbildung 7.13 ist zu entnehmen, dass es sich bei den endothermen Effekten der STA-Messungen um die jeweilige Spinell-Bildung handelt. Die reine CF-Keramik bildet bekannterweise bei dieser Präparation einen tetragonalen Kupfer-Eisen-Spinell und die CM-Keramik einen kubischen Kupfer-Mangan-Spinell. Auffällig

ist, dass die Mischkeramiken CMF 91 ... 28 hingegen ausschließlich kubische Spinelle bilden. Weiterhin ist den Phasenanalysen zu entnehmen, dass in den manganreicheren Keramiken CMF 91 und CMF 82 der Kupfer-Mangan-Spinell und der kubische Kupfer-Eisen-Spinell nebeneinander vorliegen, wohingegen in den manganärmeren Keramiken CMF 64 ... 28 nur noch ein kubischer Misch-Spinell festgestellt werden kann. Dies bedeutet, dass der kubische Kupfer-Eisen-Spinell und der Kupfer-Mangan-Spinell bis zu einem gewissen Maß feste Lösungen miteinander bilden können und sich erst bei hohen Mangangehalten in der Keramik ein separater Kupfer-Mangan-Spinell bildet. Die Mischkristallbildung wird durch die Ähnlichkeit der Ionenradien von Mn^{3+} und Fe^{3+} in 6-fach-Koordination nahegelegt ($r_{\text{Mn}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ (HS), $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ (HS) [98]) und ist zudem in der Literatur in Form von verschiedenen festen Lösungen beschrieben [99]. In der Keramik CMF 91 kann, wie dies bei reiner CM-Keramik der Fall ist, noch Hausmannit als vierte Phase detektiert werden.

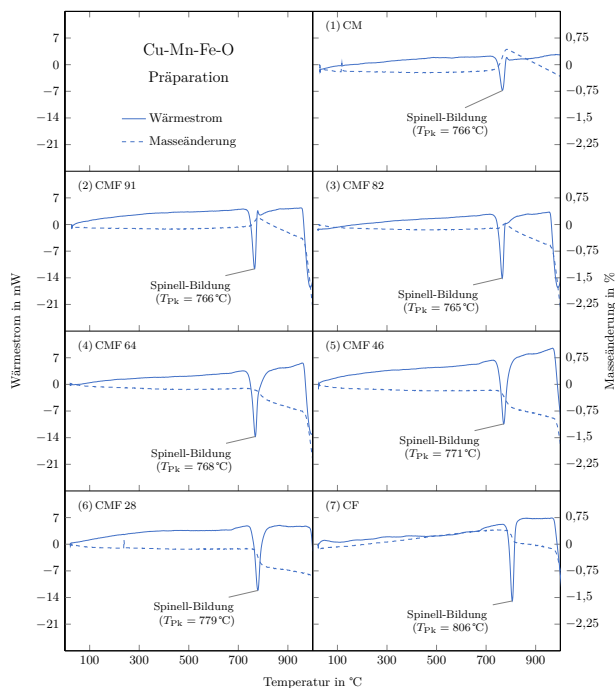


Abbildung 7.12: STA-Vergleich zur Präparation der beladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O (Ausgangsstoffe: CuO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 ; Analysegas: Luft)

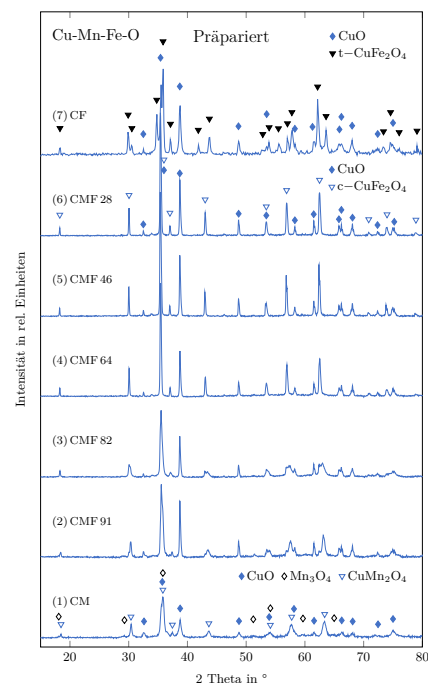


Abbildung 7.13: XRD-Vergleich der präparierten Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O (Ausgangsstoffe: CuO , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 ; Präparationstemperaturen: (1) $T_{\text{Präp}} = 900^\circ\text{C}$, (2) ... (7) $T_{\text{Präp}} = 850^\circ\text{C}$; Präparationsatmosphäre: Luft)

Entladung der CMF_b -Mischkeramik

Die Entladung der CMF_b -Mischkeramik zeigt in der Thermoanalyse der Abbildung 7.14 in der gesamten Mischreihe die nahezu gleichen thermischen Effekte. Es handelt sich stets um zwei, bei Temperaturerhöhung nacheinander ablaufende, sich überlagernde, endotherme Reaktionen. Der breite erste Effekt beginnt, je nach Zusammensetzung der Keramik leicht variierend, bei Temperaturen von circa 800°C und wird bei ungefähr 1000°C vom schmalen zweiten Effekt überlagert. Ein Vergleich dieser Beobachtungen gegenüber den Entladungen

der beiden Hauptsysteme CM (1) und CF (7) erbringt, dass ein solcher Doppeleffekt auch hier erkannt werden kann. Es zeigt sich bei der CM-Keramik ebenfalls ein kleiner „Zacken“ am breiten Effekt bei knapp 1000 °C. Ebenso besteht bei der Entladung der CF-Keramik der Effekt aus einer Art Doppelpack. Es könnte angenommen werden, dass es sich bei dieser Erscheinung um einen gerätebedingten Messfehler handelt. Jedoch erbringt eine Ableitung der Masseänderungskurve (dT_G) einen ähnlichen Kurvenverlauf. Dies bedeutet, dass die Masseänderungen stets mit den thermischen Effekten einhergehen und somit diese durch die Probe induziert sein müssen. Der Verlauf der Wärmestromkurven der CMF-Keramiken kann als Übergang von einem zum anderen Hauptsystem angesehen werden.

Die detektierten Masseabnahmen liegen bei allen untersuchten Mischkeramiken im Messbereich bei knapp unter 5 %.

Der Phasenbestand der Reihe der entladenen CMF-Keramiken stellt sich prinzipiell als „Übergang“ vom monoklinen Crednerit (CuMnO₂) zum rhomboedrischen Kupfer-Eisen-Delafossit (CuFeO₂) dar. In den Keramiken können zum Teil noch geringe Mengen an Cuprit und Hausmannit erkannt werden.

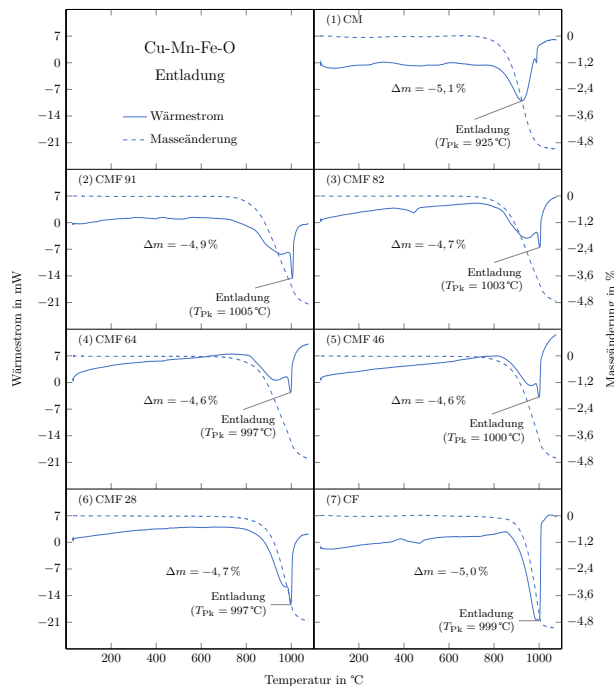


Abbildung 7.14: STA-Vergleich zur Entladung der präparierten Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O aus Abb. 7.13 (Analysegas: Argon)

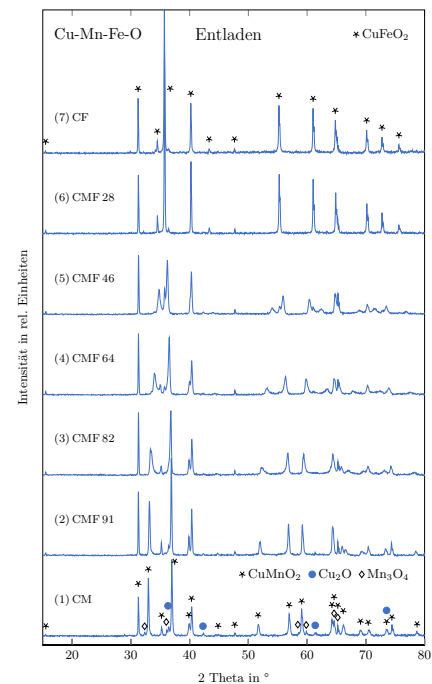


Abbildung 7.15: XRD-Vergleich der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O (Entladetemperaturen: $T_e = 1000$ °C; Entladeatmosphäre: Argon)

Beladung der CMF_e-Mischkeramik

Die Beladung der CMF_e-Mischkeramik verläuft, wie der Abbildung 7.16 zu entnehmen ist, in einem relativ weiten Temperaturbereich, je nach Zusammensetzung, von teilweise 450 °C bis über 700 °C. Da die entladenen CMF-Keramiken nahezu einphasig vorliegen, zeigen die Wärmestromkurven prinzipiell nur einen exothermen Effekt, welcher mit Massezunahmen

von circa 4,9... 5,7 % begleitet wird. Kleine Abweichungen der Messkurven könnten mit dem vorherigen Vorhandensein von Kleinstmengen an Cuprit oder Hausmannit innerhalb der Keramiken erklärt werden.

Ähnlich der CMA-Mischkeramik, erfahren die manganreichen CMF-Keramiken nach vollständiger Beladung eine Masseabnahme mit weiterem Ansteigen der Temperatur. Dieser Effekt verringert sich mit zunehmendem Eisengehalt und lässt dadurch eine höhere Temperaturstabilität der CMF-Keramiken bei ihrer Beladung erwarten.

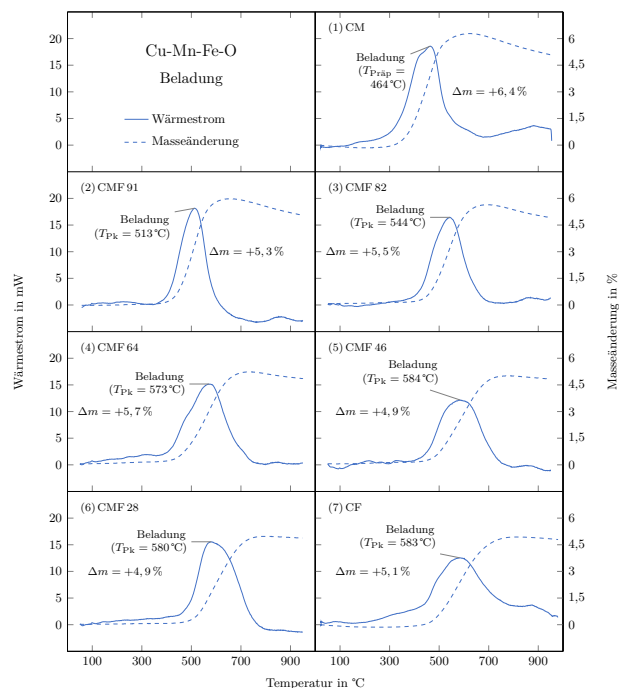


Abbildung 7.16: STA-Vergleich zur Beladung der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O aus Abb. 7.15 (Analysegas: Luft)

7.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Mischsysteme

Die untersuchten Mischsysteme unterscheiden sich zum Teil recht deutlich von den Hauptsystemen sowie untereinander in ihren Präparations- und Reaktionseigenschaften. So zeigt sich, dass bei der Präparation sowie Ent- und Beladung der CFA- beziehungsweise CMA-Keramiken jeweils die Vorgänge der einzelnen Hauptsysteme Cu-Fe-O und Cu-Al-O beziehungsweise Cu-Mn-O und Cu-Al-O parallel verlaufen und sich keine Mischphasen aus diesen bilden. Es liegen stets die schon bekannten Kupfer-Eisen- und Kupfer-Aluminium-Oxide beziehungsweise Kupfer-Mangan- und Kupfer-Aluminium-Oxide in den Keramiken nebeneinander vor. Für das System Cu-Mn-Fe-O kann hingegen eine klare Ausbildung einer durchgehenden Mischphase aus Kupfer-Mangan-Eisen-Oxiden nachgewiesen werden. So bildet sich in der beladenen CMF-Keramik ein stets kubischer Kupfer-Mangan-Eisen-Spinell und ab einem gewissen Mangangehalt noch ein zusätzlicher Kupfer-Mangan-Spinell. Im entladenen Zustand der CMF-Keramik bildet sich ein von der Zusammensetzung der Keramik abhängiger Übergang vom monoklinen Crednerit zum rhomboedrischen Kupfer-Eisen-Delafossit. Die Ausbildung derartiger Mischphasen ist außerordentlich vorteilhaft für eine homogene Elementverteilung

innerhalb der Keramik, was wiederum positive Effekte auf die Sauerstoffaustauschreaktionen zu haben scheint.

Die Untersuchungen zeigen weiterhin, dass es möglich ist, verschiedene Eigenschaften der Keramiken gezielt durch Variation ihrer Zusammensetzung zu beeinflussen. So ist es beispielsweise möglich, die Schmelztemperatur der CF-Keramik durch Zugabe von CA-Keramik zu erhöhen. Die so erhaltene CFA-Keramik macht die guten Sauerstoffseparationseigenschaften der CF dadurch auch für höhere Temperaturbereiche – zum Beispiel bei der Integration in hochtemperaturige Verbrennungsprozesse – nutzbar. Andererseits bewirkt das Vorhandensein von CF oder CM in der CA-Keramik, dass die als negative Begleiterscheinung angesehene Korundbildung beziehungsweise -ausscheidung bei der Entladung der Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik unterbunden und gleichzeitig wiederum deren Beladbarkeit verbessert wird. Durch die Zugabe von CA wird in der CM-Keramik die Hausmannitbildung verhindert, was etwaige Ausscheidungserscheinungen in der späteren Anwendung minimieren könnte. Weiterhin wird durch CA- oder CF-Zugabe die Sauerstoffaufnahme der Kupfer-Mangan-Oxidkeramik in höheren Temperaturbereichen stabilisiert, sodass diese auch noch deutlich über ihrer eigentlichen Beladetemperatur beladen werden kann.

8 Ergänzende Materialeigenschaften im Hinblick auf technische Anwendungen

8.1 Prozessbeeinflussende Stoff- und Reaktionsparameter

8.1.1 Spezifische Wärmekapazität

Für mögliche Anwendungen der in dieser Arbeit betrachteten Reaktiven Oxidkeramiken zur Sauerstoffseparation in einem Hochtemperaturprozess, ist es für Berechnungen der Anlagenauslegung von Bedeutung, Kenntnisse über deren spezifische Wärmekapazitäten c_p zu haben. Die hier untersuchten Oxidkeramiken können in zwei Grenzzuständen vorliegen – dem vollständig beladenen und dem vollständig entladenen. Aus diesem Grund müssen bei der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazitäten beide Zustände in Betracht gezogen werden. Um Reaktionen der Proben mit der Atmosphäre während den Messungen zu minimieren, werden die beladenen Keramiken in Luft und die entladenen in Argon analysiert. In den Abbildungen 8.1 und 8.2 sind die gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

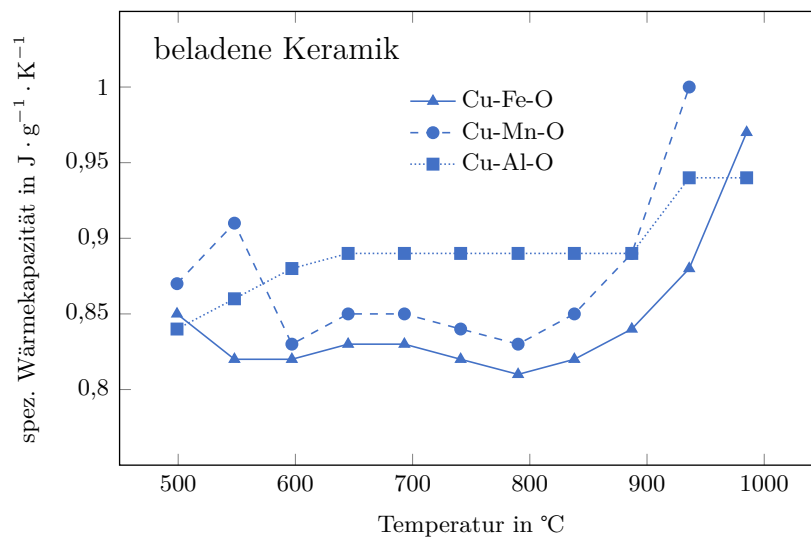


Abbildung 8.1: Spezifische Wärmekapazität der beladenen Reaktiven Oxidkeramiken (mittels DSC-Messungen bestimmt; Analysegas: Luft; Messfehler: $\pm 1,45\%$)

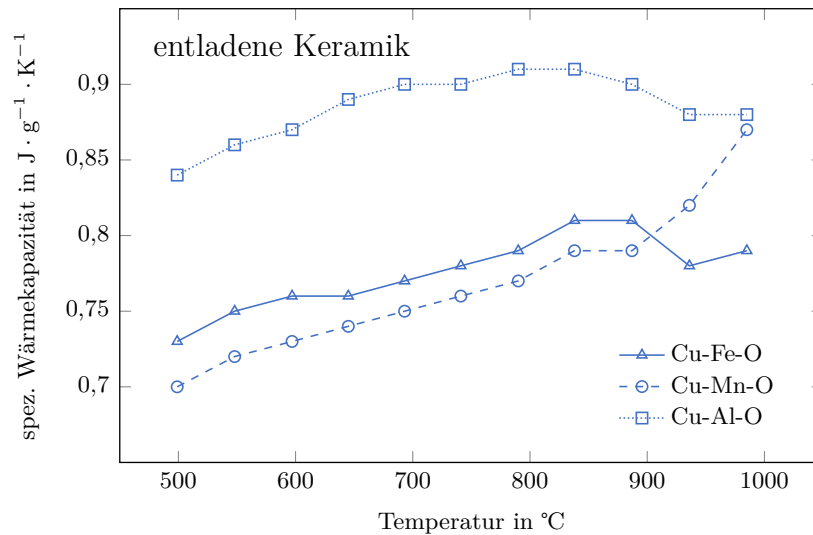


Abbildung 8.2: Spezifische Wärmekapazität der entladenen Reaktiven Oxidkeramiken (mittels DSC-Messungen bestimmt; Analysegas: Argon; Messfehler: $\pm 1,45\%$)

Die ermittelten spezifischen Wärmekapazitäten weisen mitunter relativ deutliche Unterschiede innerhalb einer Keramik bei verschiedenen Temperaturen auf. Diese Streuungen hängen mit ablaufenden Reaktionen beziehungsweise Modifikationswechseln innerhalb der Proben zusammen. So zeigt der Vergleich der per STA in Luft aufgenommenen Wärmestromkurve der vollständig beladenen Kupfer-Mangan-Oxidkeramik mit den gemessenen spezifischen Wärmekapazitäten in Abbildung 8.3 einen klaren Zusammenhang. Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazitäten ist dem des Wärmestroms entgegen gerichtet und jede Veränderung der Wärmekapazität kann thermischen Effekten zugewiesen werden. Oberhalb von 900 °C zeigt sich eine beginnende Zersetzung, welche zur Erhöhung der Wärmekapazität führt, da sie von der endothermen Reaktion überlagert wird.

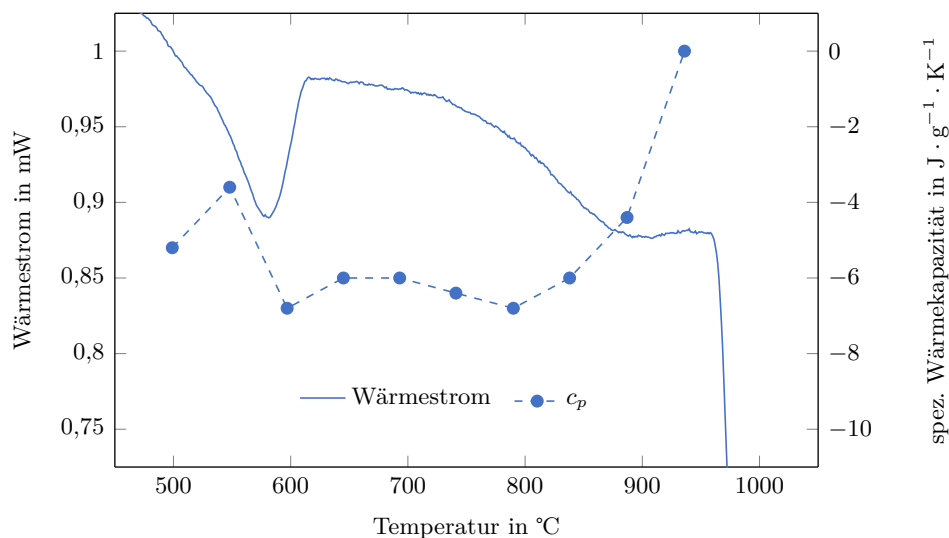


Abbildung 8.3: Vergleich der Wärmestromkurve (aus dynamischer STA-Messung; Analysegas: Luft) mit der spezifischen Wärmekapazität der beladenen Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Mn-O (mittels DSC-Messungen bestimmt; Analysegas: Luft; Messfehler: $\pm 1,45\%$)

8.1.2 Reaktionswärme der Be- und Entladereaktionen

Die Kenntnis der benötigten beziehungsweise frei werdenden Wärmemengen beim Sauerstoffaus- beziehungsweise -einbau ist für einen späteren Einsatz der Reaktiven Oxidkeramiken von bedeutender Relevanz. Je geringer sich die Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ darstellen, desto weniger Energie muss für die Entladung der Keramiken aufgebracht sowie bei der Beladung abgeführt und anschließend wieder zurückgewonnen werden.

Grundlegend kann davon ausgegangen werden, dass eine reversible chemische Reaktion unter Gleichgewichtsbedingungen dadurch gekennzeichnet ist, dass sie entsprechend Gleichung 8.1 die betragsmäßig gleiche Menge an Wärme bei der Hin- und Rückreaktion aufnimmt beziehungsweise abgibt.



Ob dies auch unter den experimentellen Bedingungen bei den Ent- und Beladereaktionen der untersuchten Reaktiven Oxidkeramiken so ist, soll geprüft werden. Die zur Entladung der Keramiken benötigte Wärmemenge müsste demnach bei der Beladung wieder freigesetzt werden. Diese Annahme kann durch die Abbildung 8.4 prinzipiell bestätigt werden. Sie zeigt die Reaktionswärme der drei untersuchten Systeme Cu-Fe-O, Cu-Mn-O und Cu-Al-O in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

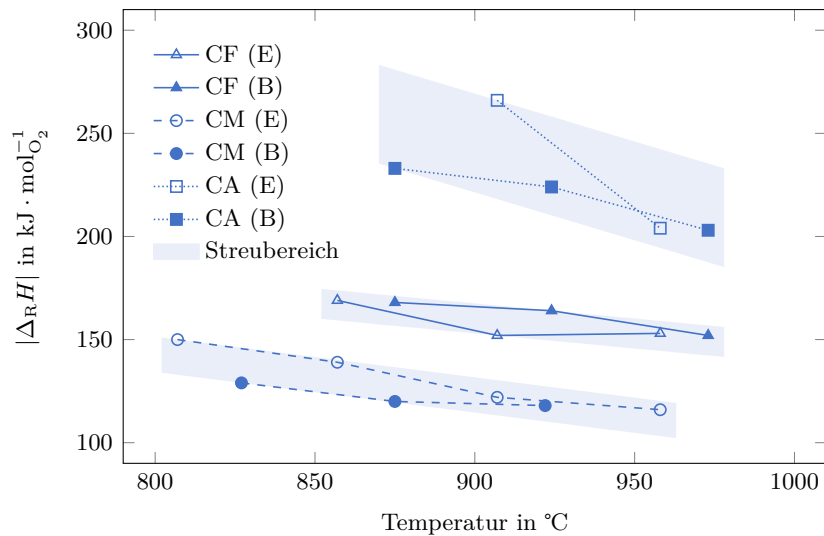


Abbildung 8.4: Reaktionswärmen bei der Beladung (B) bzw. Entladung (E) der Reaktiven Oxidkeramiken in den drei Systemen Cu-Fe-O (CF), Cu-Al-O (CA) und Cu-Mn-O (CM), auf die umgesetzte Stoffmenge Sauerstoff normiert

Hierbei fällt zunächst auf, dass sich bei allen Systemen mit zunehmender Temperatur die Reaktionswärme tendenziell verringert. In den Systemen Cu-Fe-O und Cu-Mn-O liegen die Werte für Be- und Entladung mit einem Streubereich von circa 15 kJ/mol_{O₂} jeweils relativ nah beieinander. Die Ergebnisse im System Cu-Al-O sind hingegen mit einem Streubereich von ca. 50 kJ/mol_{O₂} sehr ungenau. Dies liegt daran, dass die Ent- und Beladereaktionen im Kupfer-Aluminium-Oxid-System in zwei aufeinanderfolgende Teilreaktionen gegliedert sind (vgl. Abschnitt 6.1 S. 58), wobei die zweite sehr langsam abläuft. Somit ergibt sich

bei der Betrachtung der Reaktionswärme in diesem System eine Überlagerung der beiden Teilreaktionen, was zu undefinierbaren Zuständen und abweichenden Ergebnissen führt.

Allerdings kann trotz des relativ großen Fehlers im System Cu-Al-O festgestellt werden, dass selbiges die mit Abstand größte Reaktionswärme im Wertebereich von circa 200 ... 270 kJ/mol_{O₂} aufweist. Demgegenüber stehen die Systeme Cu-Fe-O mit Werten von 150 ... 170 kJ/mol_{O₂} und Cu-Mn-O mit Werten von 115 ... 150 kJ/mol_{O₂}.

Es kann festgehalten werden, dass das System Cu-Mn-O die geringsten Wärmeumsätze bei der reaktiven Be- beziehungsweise Entladung aufweist. Vergleichend hierzu liegen die Reaktionswärmen anderer für die Sauerstoffseparation angedachter keramischer Materialien deutlich höher. So ergeben sich für die Sauerstoffaufnahme in manganhaltigen Perowskiten beispielsweise Werte beim $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ von 280 kJ/mol_{O₂} und beim $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ von 300 kJ/mol_{O₂} [100]. *Kaps und Kriegel* [101] fanden zudem in Perowskiten der Art $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0, 1; 0, 2; 0, 5$) bei der Sauerstoffaufnahme infolge eines Gaswechsels von Argon auf Sauerstoff bei einer Temperatur von 300°C Reaktionswärmen im Wertebereich von 250 ... 280 kJ/mol_{O₂} für ein $\Delta\delta$ von ungefähr 0,25 ... 0,30.

8.1.3 Abhängigkeit der Reaktionstemperatur vom Sauerstoffpartialdruck

Wichtige Einflussgrößen der Sauerstoffabgabe der Reaktiven Oxidkeramiken sind die Temperatur und der Sauerstoffpartialdruck der umgebenen Atmosphäre. Die Temperatur ermöglicht oberhalb eines stoffspezifischen Wertes die Reaktionen und der Sauerstoffpartialdruck gibt deren Richtung vor (vgl. Abschnitt 3.3 und Gl. 3.2, S. 14 f.). Allerdings ist die benötigte Reaktionstemperatur erwartungsgemäß auch vom Sauerstoffpartialdruck abhängig. Dieser ermittelte Zusammenhang ist in Abbildung 8.5 grafisch dargestellt.

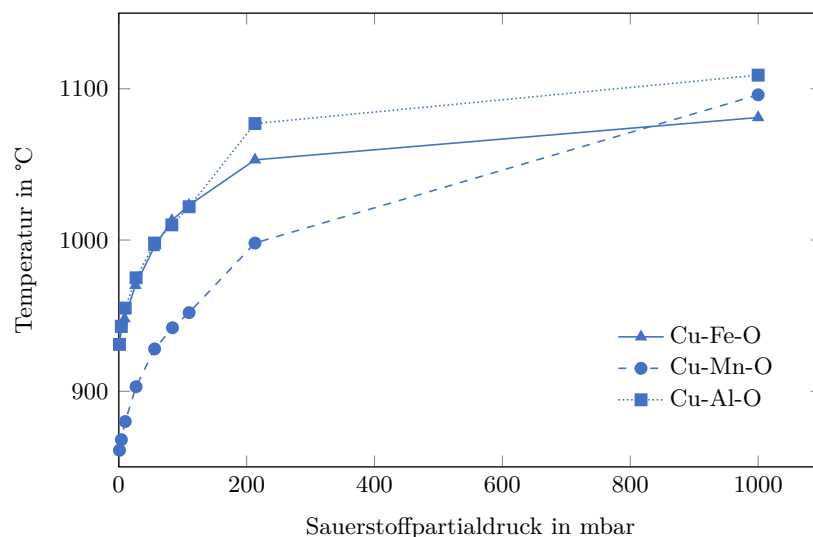


Abbildung 8.5: Ermittelte Entladetemperaturen T_e der Reaktiven Oxidkeramiken in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks, der sie umgebenen Atmosphäre (durch STA-Messungen bei verschiedenen p_{O_2} bestimmt; Analysegas: Argon, Argon/Sauerstoff, Luft, Sauerstoff)

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck die benötigten Temperaturen zur Entladung der Keramiken steigen. Weiterhin ist dem Diagramm zu entnehmen, dass alle drei Kurven annähernd parallel verlaufen. Jedoch findet die Entladung

im System Cu-Mn-O im Gegensatz zum Cu-Fe-O beziehungsweise Cu-Al-O bei ca. 70 K geringeren Temperaturen statt.

Die Untersuchung zeigt, dass es bei jedem Sauerstoffpartialdruck zwischen sauerstofffrei bis Luft möglich ist, Sauerstoff mit den untersuchten Materialien bereitzustellen. Allerdings wird dies durch die Schmelztemperaturen der Stoffe limitiert.

Ein mögliches Einsatzgebiet der Reaktiven Oxidkeramiken ist die Sauerstoffanreicherung von Luft, Prozess- oder zurückgeführten Abgasen. Hierbei soll ein Gas, welches über die Keramik geleitet wird, selbige entladen und sich selbst mit Sauerstoff anreichern. Die Abbildung 8.5 gibt Aufschluss darüber, inwieweit diese Anreicherung möglich ist. Weiterhin sollte es möglich sein, diesen Zusammenhang von Entladetemperatur und Sauerstoffpartialdruck gezielt für eine Sauerstoffabreicherung eines Prozessgases oder Luft zu nutzen. So wäre denkbar, diese Gase während der Beladung der Keramik durch die Einstellung der Beladetemperatur nur bis zu einem gewünschten Sauerstoffgehalt abzureichern.

Daher ist die Kenntnis dieses Zusammenhangs von Bedeutung für etwaige zukünftige Prozessauslegungen.

8.1.4 Geschwindigkeiten der Ent- und Beladereaktionen

Eine weitere prozessrelevante Größe für einen späteren Einsatz der hier vorgestellten Reaktiven Oxidkeramiken ist die Geschwindigkeit der Ent- und Beladereaktionen. Denn nicht allein die Menge des aufzunehmenden und abzugebenden Sauerstoffs, sondern auch dessen maximale Ein- und Ausbaugeschwindigkeit haben einen entscheidenden Einfluss auf die Effektivität des Gesamtprozesses. Je höher die Austauschgeschwindigkeiten sind, desto weniger Zeit wird benötigt, um eine erforderliche Menge an Sauerstoff zu separieren. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass bei höheren Geschwindigkeiten weniger Reaktive Oxidkeramik benötigt wird, um die gleiche Menge Sauerstoff in der selben Zeit zu erzeugen. Somit ergäben sich kleinere Reaktoren sowie eine damit einhergehende kleinere Anlagenperipherie.

Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten wird mit der Simultanen Thermoanalyse ein spezielles Messregime gefahren. Dieses besteht zunächst aus einer Eingangsphase, in der die Keramik mehrere Male komplett entladen und wieder beladen wird, um etwaige Präparationseinflüsse auszuschließen. Daran anschließend wird die beladene Keramik in Luft auf eine erste Zieltemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Zieltemperatur wird diese gehalten und die Prüfatmosphäre von Luft auf Argon umgeschaltet. Daraufhin entlädt sich die Keramik und der Masseverlust wird in seinem zeitlichen Verlauf detektiert. Ist die Keramik vollständig entladen, wird die Prüfatmosphäre wieder auf Luft geschaltet und die Beladung der Keramik setzt ein. Hierbei wird wiederum bis zur vollständigen Beladung eine Massezunahme in Abhängigkeit der Zeit detektiert. Nachdem dieser Zyklus der Ent- und Beladung durchlaufen ist, wird auf die nächsthöhere Zieltemperatur aufgeheizt und die Messung beginnt von vorn. Die so erhaltene Messkurve gibt die Masseänderungen der Proben in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen für die Ent- und Beladung wieder. Nach der Zeit abgeleitet ergibt sich hieraus die dTG-Kurve, welche in ihren Extrempunkten die maximalen Masseänderungen der Keramiken angibt.

Wird die so detektierte Masseänderung in ein abgegebenes oder aufgenommenes Sauerstoffvolumen in Normliter V_{n,O_2} umgerechnet und das Ergebnis auf eine Keramikmasse m_K (beladene Keramik) von einem Kilogramm und einer Zeit von einer Minute normiert, ergibt sich entsprechend Gleichung 8.2 der spezifische O_2 -Norm-Volumenstrom $\dot{V}_{n,O_2, \text{spez.}}$, welcher die maximale Sauerstoffaus- beziehungsweise -einbaureate angibt.

$$\dot{V}_{n,O_2, \text{spez.}} = \frac{V_{n,O_2}}{m_K \cdot t} \quad , \quad [\dot{V}_{O_2, \text{spez.}}] = \frac{1}{\text{kg} \cdot \text{min}} \quad (8.2)$$

Die Abbildung 8.6 gibt das Ergebnis derartiger Messungen für die drei Hauptsysteme Cu-Fe-O, Cu-Al-O und Cu-Mn-O an. Es ist deutlich zu erkennen, dass in allen Systemen eine klare Abhängigkeit des spezifischen O_2 -Norm-Volumenstroms von der Temperatur gegeben ist. So besitzt im detektierten Messbereich das System Cu-Fe-O bei einer Temperatur von ca. 1010°C die höchste Sauerstoffausbaugeschwindigkeit mit knapp 18 l/(kg·min) und das System Cu-Al-O bei circa 860°C die höchste Sauerstoffeinbaugeschwindigkeit mit knapp 24 l/(kg·min). Letzterer vergleichsweise hohe Wert liegt jedoch höchstwahrscheinlich in dem Vorhandensein freien Cuprits innerhalb der entladenen CA-Keramik begründet, welches selbst eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion zu Tenorit aufweist. Zudem ähneln sich die in Abbildung 8.8 zusammengestellten Kurvenverläufe des Systems Cu-Al-O und die des $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ sehr, was diese Annahme bekräftigt.

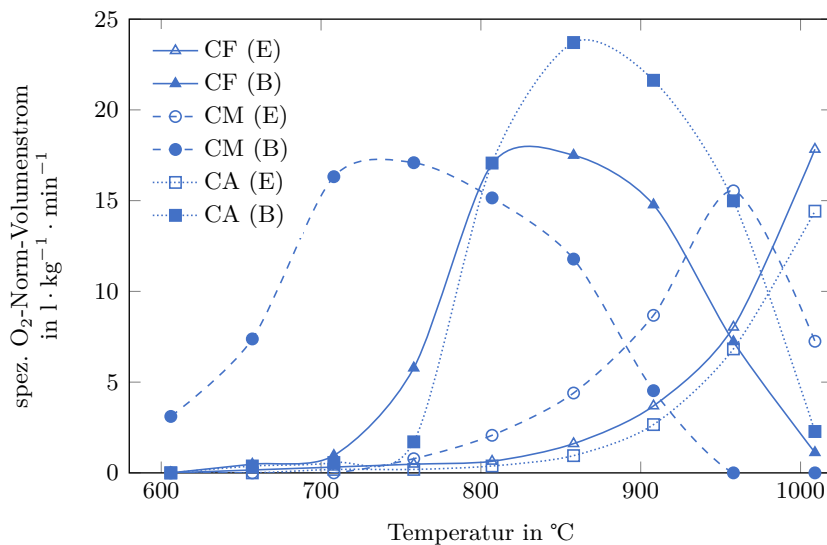


Abbildung 8.6: Vergleich der per dTG ermittelten temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Entladung (E) bzw. Beladung (B) der Reaktiven Oxidkeramiken in den drei Systemen Cu-Fe-O (CF), Cu-Al-O (CA) und Cu-Mn-O (CM)

Von großer Bedeutung für eine spätere Verwendung der Keramiken in der Sauerstoffseparation ist die Tatsache, dass die Ent- und Beladung bei verschiedenen Temperaturen ihre maximalen Geschwindigkeiten aufweisen. Dies könnte bedeuten, dass im späteren Prozess möglicherweise die Entladung bei einer höheren Temperatur als die Beladung stattfinden muss, damit sich deren Reaktionsgeschwindigkeiten annähernd gleich darstellen. Solch eine Prozessführung wäre allerdings aus energetischen, thermodynamischen und anlagenspezifischen Gesichtspunkten eher nachteilig. Daher wäre eher denkbar, eine bei höheren Beladetemperaturen langsamer

stattfindende Beladung beispielsweise durch einen dritten Reaktor zu kompensieren, sodass nicht zwei, sondern gleichzeitig drei Teilprozesse bei der Sauerstoffseparation parallel laufen würden.

Die Abbildung 8.7 zeigt die Ergebnisse zur Untersuchung des Mischsystems Cu-Mn-Fe-O hinsichtlich der Geschwindigkeiten der Sauerstoffaustauschprozesse. Hierbei ist zu erkennen, dass die Entlade- sowie Beladegeschwindigkeiten mit zunehmendem Mangangehalt ansteigen. So zeigt die CMF 91 bei einer Entladetemperatur von 955 °C eine Sauerstoffabgabegeschwindigkeit von bis zu maximal 20 l/(kg·min) und bei einer Beladetemperatur von 755 °C eine Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von bis zu über 22 l/(kg·min).

Die CMF-Mischkeramiken haben die Eigenschaft, dass die Geschwindigkeit nach dem Maximum mit steigender Temperatur nicht in dem Maße abfällt, wie es bei den Hauptsystemen in Abbildung 8.6 der Fall ist. Dies hat zur Folge, dass der Schnittpunkt der Entlade- und Beladekurven zu höheren Werten des spezifischen O₂-Norm-Volumenstroms verschoben wird. Liegt dieser Schnittpunkt im Cu-Mn-O-System noch bei einer Temperatur von 885 °C und einem spezifischen O₂-Norm-Volumenstrom von rund 7 l/(kg·min), so ist dies bei der CMF 91 bei einer Temperatur von 940 °C mit einem spezifischen O₂-Norm-Volumenstrom von etwa 17,5 l/(kg·min) der Fall. Dies bedeutet, dass es mit der Mischkeramik CMF 91 unter den in diesem Versuch gegebenen Randbedingungen möglich wäre, bei 940 °C nur durch die Variation des Sauerstoffpartialdruckes eine nahezu gleich große Sauerstoffabgabe- wie -aufnahmegeschwindigkeit zu erreichen.

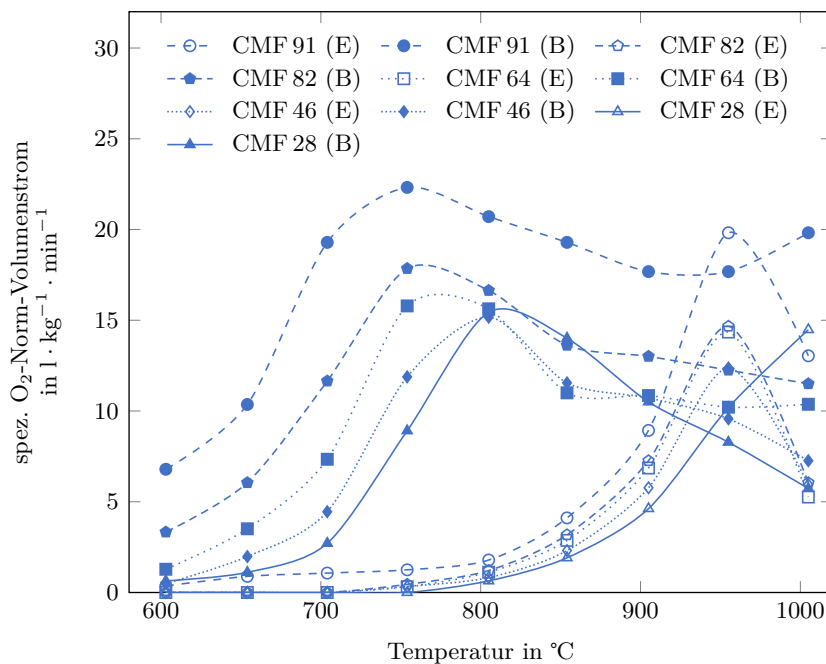


Abbildung 8.7: Vergleich der per dTG ermittelten temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Entladung (E) bzw. Beladung (B) der Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O (CMF)

Bei allen Ergebnissen der Messungen ist jedoch zu beachten, dass es sich bei diesen um die maximal möglichen Werte unter den hier gegebenen Messbedingungen handelt und somit lediglich richtungsweisende Aussagekraft besitzen. Weiterhin spielen für die Geschwindigkeit

des Sauerstoffaus- und -einbaus die Porosität der Keramik an sich, die Durchströmbarkeit der Keramik im Reaktor, die Dicke des Keramikkörpers und somit der maximale Diffusionsweg des Sauerstoffs sowie allerlei anlagenspezifische Randbedingungen eine entscheidende Rolle. Daher sind die hier aufgezeigten Ergebnisse eher als Vergleichswerte der einzelnen Systeme untereinander und weniger als maßgebende Absolutwerte anzusehen.

Eine Einordnung der Messergebnisse ist jedoch durch eine vergleichende Betrachtung mit den ebenfalls nach diesem Prinzip gemessenen Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten des reinen $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Redoxpaares sowie der als Sauerstoffspeichermaterial bekannten und für die Hochtemperatur-Druckwechseladsorption und das CAR-Verfahren (vgl. Abschnitt 2.3) eingesetzten Perowskitkeramik BSCF5582 möglich. Die Abbildung 8.8 zeigt hierzu, dass ersteres unter den angegebenen Messbedingungen bei einer Temperatur von 1010°C eine maximale Sauerstoffabgabegeschwindigkeit von $13,6\text{ l}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ und bei einer Temperatur von 855°C eine Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von $23,7\text{ l}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ erreicht. Das BSCF5582 hingegen besitzt bei einer Temperatur von 1010°C eine Sauerstoffabgabegeschwindigkeit von $10,3\text{ l}/(\text{kg}\cdot\text{min})$ und eine Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von $15,5\text{ l}/(\text{kg}\cdot\text{min})$.

Diesen Werten entsprechend, heben sich somit die in dieser Arbeit betrachteten Reaktiven Oxidkeramiken hinsichtlich ihrer maximalen Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten zum Teil deutlich von bisher bekannten Materialien für die Sauerstoffseparation ab.

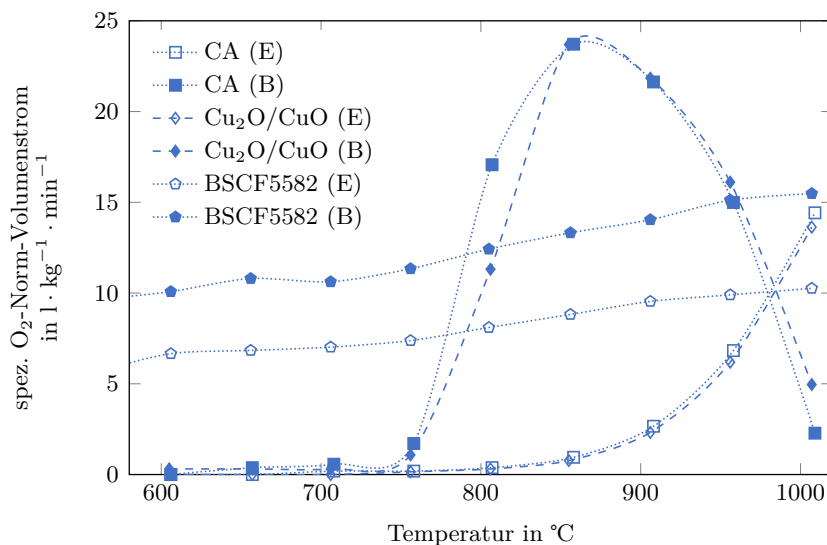


Abbildung 8.8: Vergleich der per dTG ermittelten temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Entladung (E) bzw. Beladung (B) der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (CA), des Redoxpaares $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ und der Perowskitkeramik BSCF5582

8.2 Beständigkeit der Reaktiven Oxidkeramiken im zyklischen Prozess

Für einen späteren Einsatz der Reaktiven Oxidkeramiken in Anlagen zur Sauerstoffseparation ist eine hohe Beständigkeit dieser mit ihren prozessrelevanten Eigenschaften Voraussetzung. Daher werden in diesem Abschnitt die Keramiken hinsichtlich ihrer Mehrzyklenstabilität sowie deren Beständigkeit gegenüber korrosiven Gasen betrachtet.

8.2.1 Mehrzyklenstabilität

Da die Reaktiven Oxidkeramiken in einem diskontinuierlichen Prozess stets einem Wechsel von Be- und Entladung unterzogen werden, ist es unabdingbar, dass diese nahezu unbegrenzt zyklenstabil sind. Dies bedeutet, sie dürfen auch nach einer großen Anzahl an durchlaufenden Zyklen keine nennenswerten Einbußen in ihrer Reaktivität, Sauerstoffspeicherkapazität oder Sauerstoffaustauschgeschwindigkeit aufweisen.

Mögliche Ursachen für derartige Einbußen in den Eigenschaften der Keramiken können vielfältig sein. So könnte es mit der Zeit zur Verringerung der Porosität infolge von Sintererscheinungen kommen, welche den Zutritt der Reaktionsatmosphären oder den Austritt des Sauerstoffs behindern würden. Es wäre weiterhin denkbar, dass sich bestimmte Komponenten der Keramiken mit der Zeit ausscheiden und sich somit der Phasenbestand des Systems irreversibel verändert. Dies wäre beispielsweise beim System Cu-Al-O zu erwarten, da sich bei dessen Entladung Korund ausscheidet.

Um die Mehrzyklenstabilität zu untersuchen, werden mithilfe der Simultanen Thermoanalyse vergleichende Experimente an den Systemen Cu-Fe-O, Cu-Al-O und Cu-Mn-O durchgeführt. Hierzu wird beispielhaft eine Reaktionstemperatur für die Ent- sowie Beladung von konstant 900 °C gewählt, die Entladung in Argon für 45 min und die Beladung in Luft für 5 min durchgeführt.

Die nachfolgenden Abbildungen 8.9 bis 8.11 zeigen die Untersuchungen der drei Hauptsysteme mit jeweils 12 Zyklen. Hierbei ist zu erkennen, dass alle Systeme über die gesamte Messdauer mit jedem Halbzyklus Sauerstoff ein- beziehungsweise ausbauen. Allerdings unterscheiden sie sich hinsichtlich der gemessenen Sauerstoffein- und -ausbaumengen sowie -geschwindigkeiten. Die geringste Sauerstoffaustauschrate besitzt in Abbildung 8.10 das System Cu-Al-O, da nur eine Masseänderung von circa $\pm 3,4\%$ festgestellt werden kann. Dieser geringe Wert ergibt sich aus einer unvollständigen Umsetzung der Reaktion während des Entlade-Halbzyklus'. Während die erste Teilreaktion der Entladung der CA-Keramik – die Reduktion des CuO zu Cu₂O – innerhalb der Messzeit nahezu vollständig abgelaufen ist, bedarf die zweite Teilreaktion – die Reduktion des CuAl₂O₄ zu CuAlO₂ – bei 900 °C deutlich mehr Zeit (vgl. Abb. 6.5, S. 59). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Beladezeit von 5 min aufgrund der trägen Reaktion des Kupfer-Aluminium-Delafossits offenbar nicht ausreicht, um die CA-Keramik wieder vollständig zu beladen, da die Kurve der Masseänderung in ihrer Gesamtheit mit steigender Zyklenzahl allmählich absinkt.

Etwas höher stellt sich dagegen die Sauerstoffaustauschmenge des Systems Cu-Fe-O in Abbildung 8.9 mit circa $\pm 4,6\%$ dar. Dies liegt daran, dass die Entladung der CF-Keramik sich nicht in mehrere hintereinander ablaufende Teilreaktionen gliedert und daher die Entladung innerhalb der Messzeit fast vollständig ablaufen kann. Eine Besonderheit im System Cu-Fe-O ist die stark ausgeprägte Erhöhung der Sauerstoffaustauschgeschwindigkeit innerhalb der ersten 4... 5 Zyklen, welche zum einen auf eine Erhöhung der Porosität der Keramik während der ersten Ent- und Beladungen zurückzuführen ist [1] und zum anderen in der Verfeinerung des kristallinen Gefüges begründet liegen kann. So ist anzunehmen, dass sich die Korn- und Kristallitgrößen der beteiligten Stoffe mit zunehmender Zyklenzahl bis zu einem Grenzwert verkleinern, sich die Diffusionswege der reaktionsbeteiligten Ionen verringern und somit die

Sauerstoffabgabe- und -aufnahmegeschwindigkeit erhöht wird (vgl. Abschnitt 5.3, S. 50). Die höchste Sauerstoffaustauschmenge zeigt in Abbildung 8.11 die Keramik des Systems Cu-Mn-O mit $\pm 5,4\%$. Hier ist die Entladung ähnlich des Systems Cu-Al-O in zwei Teilreaktionen unterteilt. Allerdings wird mit zunehmender Zyklenanzahl die zweite Teilreaktion – wahrscheinlich ebenfalls aufgrund von Porositätssteigerungen – beschleunigt, sodass sie irgendwann simultan mit der ersten Teilreaktion abläuft. Dies führt zu einer summarisch hohen Sauerstoffaustauschmenge und -geschwindigkeit bei gleichzeitiger Zyklenstabilität. Die hier erzielten Ergebnisse korrelieren gut mit denen aus Abschnitt 8.1.4 zur Untersuchung der Geschwindigkeiten der Ent- und Beladereaktionen. Hierin weist bei 900°C ebenfalls die CM-Keramik die höchste Entlade- und geringste Beladegeschwindigkeit und die CA-Keramik die geringste Entlade- und gleichzeitig höchste Beladegeschwindigkeit auf (s. Abb. 8.6, S. 88).

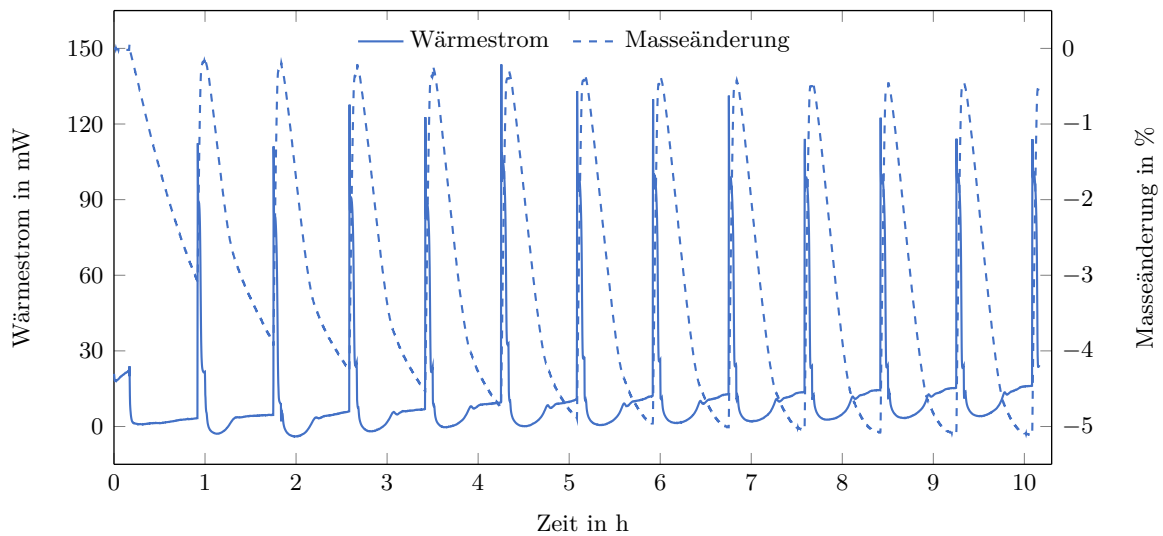


Abbildung 8.9: Simultane Thermoanalyse zur Untersuchung der Zyklenstabilität im System Cu-Fe-O (12 Zyklen, Entladung: 45 min Argon, Beladung: 5 min Luft; Analysetemperatur: $T_a = 900^\circ\text{C}$)

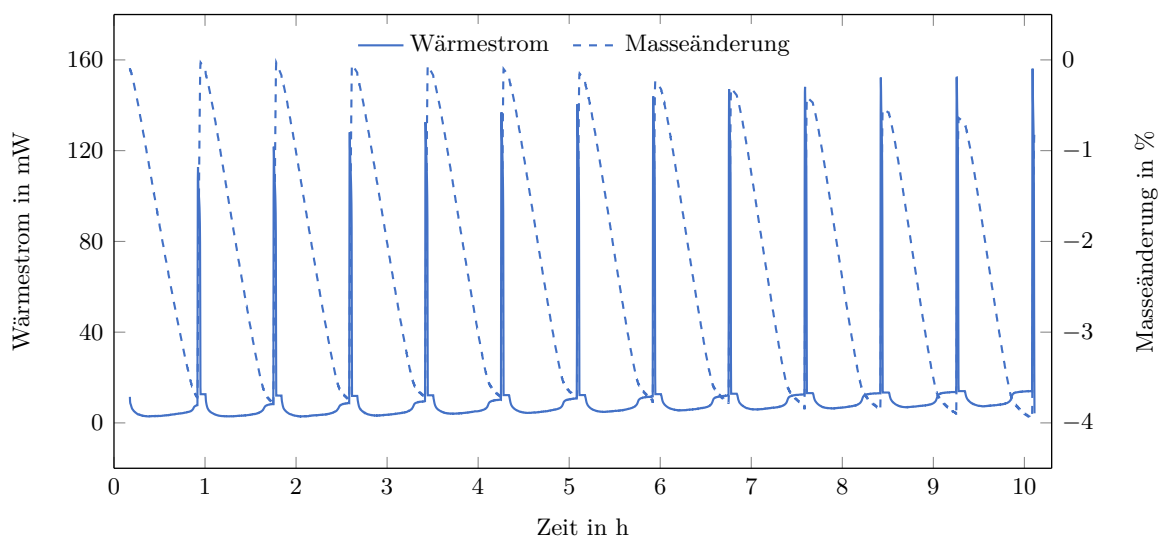


Abbildung 8.10: Simultane Thermoanalyse zur Untersuchung der Zyklenstabilität im System Cu-Al-O (12 Zyklen, Entladung: 45 min Argon, Beladung: 5 min Luft; Analysetemperatur: $T_a = 900^\circ\text{C}$)

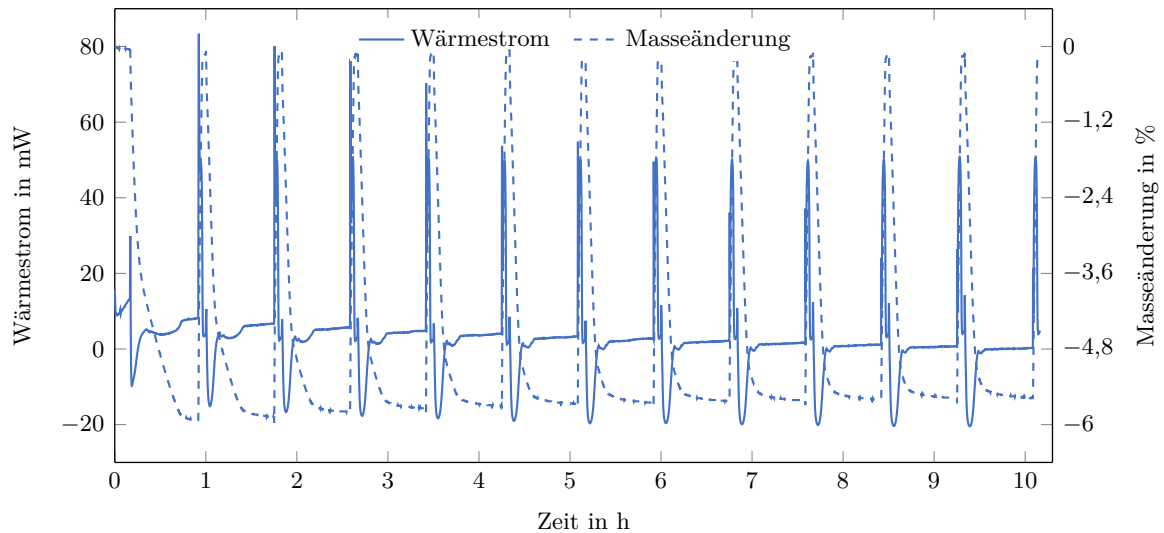


Abbildung 8.11: Simultane Thermoanalyse zur Untersuchung der Zyklenstabilität im System Cu-Mn-O (12 Zyklen, Entladung: 45 min Argon, Beladung: 5 min Luft; Analysetemperatur: $T_a = 900^\circ\text{C}$)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Mehrzyklenstabilität bei allen drei Systemen unter den gegebenen Untersuchungsbedingungen nach jetzigem Kenntnisstand gegeben ist, da mit zunehmender Zyklenzahl keine signifikante Verringerung der Sauerstoffein- und -ausbaurate sowie der -geschwindigkeit festgestellt werden kann. Vielmehr wird eine Reaktivitätssteigerung nach den ersten Zyklen erkannt. Diese ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Erhöhung der Porosität der Reaktiven Oxidkeramiken zurückzuführen (vgl. Abb. A.6, S. 116).

An dieser Stelle soll wieder der Vergleich zum reinen Redoxsystem $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ gezogen werden. Dieses stellt sich im Kurvenverlauf ähnlich dem System Cu-Al-O dar (vgl. Abb. A.7, S. 116). Es findet über die gesamte Entladezeit von 45 min eine permanente Sauerstoffabgabe statt, welche durch einen nahezu geradlinigen Verlauf der Masseänderung angezeigt wird. Dies bestätigt wiederum, dass bei der CA-Keramik vorrangig die Kupferoxide ohne nennenswerte Beteiligung der Kupfer-Aluminium-Oxide für die Sauerstoffaufnahme und -abgabe verantwortlich sind.

Die Verwendung reiner Kupferoxide für die in dieser Arbeit betrachtete Art der Sauerstoffseparation schließt sich neben der beschriebenen relativ geringen Sauerstoffabgabegeschwindigkeit bei der Entladung dadurch aus, dass diese mit der Zeit der Verwendung allmählich zu einem dichten Körper zusammensintern. Demgegenüber weisen alle hier betrachteten Systeme der Reaktiven Oxidkeramiken eine Art Selbstporosierung [1] auf, welche auch nach einer hohen Anzahl an Zyklen den Zu- und Austritt der reaktionsbeteiligten Gase ermöglicht.

8.2.2 Einfluss möglicher korrosiver Gase

Ebenso wichtig wie die Zyklenstabilität ist für einen späteren dauerhaften Einsatz die Korrosionsbeständigkeit der Reaktiven Oxidkeramiken. Hierbei geht es in erster Linie um die Beständigkeit gegenüber korrosiven Bestandteilen von Prozessgasen, wie CO_2 und SO_2 . Diese Beständigkeit ist von großer Bedeutung, da die Keramiken neben der eigentlichen Luftzer-

legung ebenso Verwendung in der Sauerstoffanreicherung von Abgasen – beispielsweise im OXYFUEL-Prozess – finden könnten. Hierbei wird zur Entladung ein sauerstoffarmes Abgas über die Keramiken geleitet, welche ihren zuvor aufgenommenen Sauerstoff an dieses abgeben. Aus einer theoretischen Betrachtung heraus, ist bei der ausschließlichen Verwendung von Oxidkeramiken der Metalle Cu, Fe, Mn und Al kein stabiles Reaktionsprodukt mit den genannten Gasen zu erwarten. Diese Annahme gründet sich auf der Tatsache, dass entsprechend Tabelle 8.1 alle theoretisch möglichen Carbonate und Sulfate Zersetzungstemperaturen unterhalb der derzeit angedachten Arbeitstemperatur von ungefähr 900 °C aufweisen.

| Stoff | Zersetzungstemperatur |
|--|--|
| $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ | $\approx 240\ldots 280^\circ\text{C}$ [102] |
| CuSO_4 | $\approx 700^\circ\text{C}$ [103], $\approx 730^\circ\text{C}$ [104] |
| FeCO_3 | $\approx 600^\circ\text{C}$ [105] |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{FeSO}_4$ | $\approx 600^\circ\text{C}$ [103], $\approx 650\ldots 680^\circ\text{C}$ [104] |
| MnCO_3 | $\approx 420^\circ\text{C}$ [106] |
| MnSO_4 | $\approx 850^\circ\text{C}$ [104] |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | $\approx 880^\circ\text{C}$ [104] |

Tabelle 8.1: Zersetzungstemperaturen verschiedener Carbonate und Sulfate zu Oxiden

Die angenommene Korrosionsbeständigkeit der Keramiken gegenüber CO_2 kann, wie in Abbildung 8.12 gezeigt, durch Thermoanalysen in dieser Atmosphäre bestätigt werden. Würde eine Carbonatisierung der Materialien stattfinden, so müsste eine Massezunahme detektiert werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Lediglich die gewünschte Masseabnahme infolge der Sauerstoffabgabe bei der Entladung kann festgestellt werden.

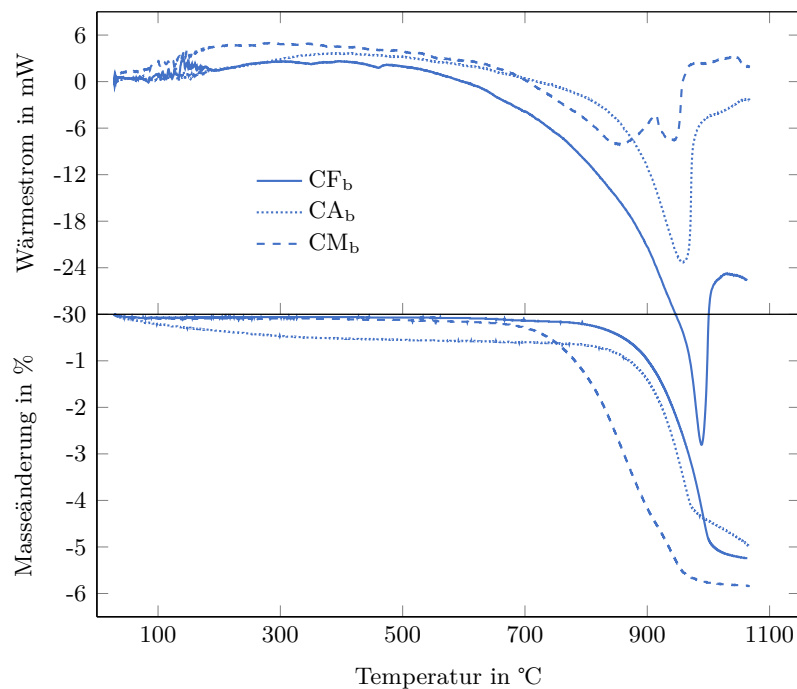


Abbildung 8.12: Simultane Thermoanalysen der vollständig beladenen Reaktiven Oxidkeramiken in Kohlenstoffdioxid (Analysegas: CO_2)

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, verschiedene Reaktive Oxidkeramiken zu entwickeln und diese hinsichtlich eines möglichen Einsatzes zur Sauerstoffseparation ähnlich der Hochtemperatur-Druckwechseladsorption zu untersuchen. Das Prinzip der Sauerstoffseparation mithilfe Reaktiver Oxidkeramiken gibt vor, dass solch eine Keramik Sauerstoff aufnehmen und unter bestimmten Bedingungen wieder abgeben kann. Zur Beladung wird in dieser Arbeit Luft und zur Entladung Argon verwendet. Somit kann die Reaktive Oxidkeramik zwei Grenzzustände einnehmen – vollständig beladen und vollständig entladen. Idealisiert soll der beladene Zustand durch die Phasen Spinell (XZ_2O_4) und Tenorit (XO) und der entladene Zustand durch den korrespondierenden Delafossit (XZO_2) gekennzeichnet sein.

Zum Untersuchungsgegenstand werden die oxidkeramischen Systeme Cu-Fe-O, Cu-Al-O und Cu-Mn-O sowie Mischungen aus diesen in der Form Cu-Fe-Al-O, Cu-Mn-Al-O und Cu-Mn-Fe-O gemacht.

Im System **Cu-Fe-O** kann die Keramik (CF) im beladenen Zustand aus Tenorit und Hämatit per einfacher Pulverpräparation in Luft bei einer Präparationstemperatur von 850 °C und im entladenen Zustand aus Cuprit und Hämatit in Argon beziehungsweise in sauerstofffreier Atmosphäre bei einer Temperatur von 800 °C hergestellt werden. Der beladene Zustand dieser Keramik besteht aus einer Mischung aus Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit und der entladene Zustand aus dem Kupfer-Eisen-Delafossit. Für die vollständige Entladung in Argon muss die Keramik auf 1000 °C aufgeheizt werden, wohingegen die Beladung in Luft ab einer Temperatur von 700 °C vollständig abläuft. Die gemessene Sauerstoffspeicherkapazität der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik beträgt 5,1 %. Eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der ablaufenden Prozesse bei der Entladung stückiger CF-Keramiken zeigt eine voranschreitende Reaktionsfront im Keramikkörper. An dieser Front entlädt sich die Keramik und gibt den entstehenden Sauerstoff an die Gasphase ab, welcher anschließend durch den entstandenen Porenraum des Delafossits nach außen tritt. Die detaillierte Betrachtung der Vorgänge und Reaktionen hierbei erbringt einen von der Modellzusammensetzung XZ_2O_4 abweichenden Spinell im beladenen Grenzzustand, welcher mit einer Zusammensetzung von $\text{Cu}_{0,925}\text{Fe}_{2,075}\text{O}_{4,04}$ angegeben werden kann. Bei diesem Spinell muss es sich um eine Variante mit komplett dreiwertigem Eisen handeln – also um eine Übergangsform hin zum Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die beiden Bestandteile der beladenen Kupfer-Eisen-Oxidkeramik – Spinell und Tenorit – haben jeweils für sich Eigenschaften, als Materialien zur Sauerstoffseparation Einsatz finden zu können. Allerdings zeigt gerade die Kombination dieser beiden Stoffe die vorteilhaften Effekte, welche die Reaktiven Oxidkeramiken auszeichnen – große Sauerstoffspeicherkapazität, hohe Sauerstoffaustauschgeschwindigkeit sowie eine ausgeprägte Mehrzyklenstabilität aufgrund der sich darstellenden Reversibilität der Be- und Entladereaktionen.

Durch die gesamtheitliche Betrachtung der im Inneren der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik und an deren Grenzflächen ablaufenden Reaktionen und -vorgänge ist es möglich, eine Vorstellung zu den Reaktionsabläufen für das System Cu-Fe-O abzuleiten. So zeigt sich bei der Beladung zunächst eine überstöchiometrische Sauerstoffaufnahme des Delafossits, die bei weiterem Sauerstoffeinbau in das Kristallgitter zur Zersetzung desselben zum tetragonalen Kupfer-Eisen-Spinell und Tenorit führt. Dieser tetragonale Spinell wandelt sich durch die Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks der umgebenen Atmosphäre zu Beginn der Entladung bei gegebener Temperatur in den kubischen Kupfer-Eisen-Spinell um. Anschließend werden zwei Phänomene beobachtet, welche zur Sauerstofffreisetzung der Keramik führen und höchstwahrscheinlich simultan verlaufen. Gemein haben beide Vorgänge, dass infolge einer oberflächlichen Sauerstoffabgabe des Kupfer-Eisen-Spinell-Korns eine Kupferdiffusion unter elektronischem Ladungsausgleich ins Innere des Korns stattfindet. Diese Diffusion führt dazu, dass sich der Spinell außen an Kupfer verarmt und dort somit allmählich Maghemit und innen mit Kupfer anreichert und dadurch Delafossit bildet. Nun gibt es zwei Möglichkeiten, wie der Maghemit mit dem restlichen Kupferoxid der Keramik reagiert. Entweder hat sich der benachbarte Tenorit zuvor unter Sauerstoffabgabe zu Cuprit umgewandelt und reagiert nun mit dem Maghemit direkt zu Delafossit oder der Tenorit bleibt Tenorit, reagiert als solcher mit dem Maghemit wieder zu Kupfer-Eisen-Spinell und der Prozess der Entladung beginnt in seinem Prinzip von vorn. Diese Beobachtungen und Überlegungen lassen den Schluss zu, dass die Effizienz der Reaktiven Oxidkeramiken maßgeblich von deren Diffusionseigenschaften und Leitfähigkeiten abhängt. Daher müssen Wege gefunden werden, diese zu erhöhen. Ansätze hierzu sind die Verkürzung der Diffusionswege durch eine feinere Verteilung der Reaktionspartner sowie die Erhöhung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit der Keramiken durch Zusammensetzungsvariationen.

Das System Cu-Fe-O zeigt einige positive Materialeigenschaften im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen. So liegen dessen Reaktionswärmen der Be- und Entladereaktionen temperaturabhängig bei ungefähr 150 ... 170 kJ/mol_{O₂}. Die maximale Sauerstoffabgabegeschwindigkeit kann bei 1010 °C mit 18 l/(kg·min) und die maximale Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit bei 860 °C ebenfalls mit 18 l/(kg·min) gemessen werden. Zudem ist eine Mehrzyklenstabilität gegeben, wobei in den ersten Zyklen der Ent- und Beladung eine deutliche Reaktivitätssteigerung aufgrund einer Selbstporosierung stattfindet.

Die Reaktive Oxidkeramik im System **Cu-Al-O** (CA) kann per Pulverpräparation im beladenen Zustand aus Tenorit und γ -Aluminiumoxid in Luft bei 1000 °C und im entladenen Zustand aus Cuprit und γ -Aluminiumoxid in Argon beziehungsweise sauerstofffreier Atmosphäre ebenfalls bei 1000 °C hergestellt werden. Beladen besteht die Keramik entsprechend der Idealzusammensetzung aus Kupfer-Aluminium-Spinell und Tenorit. Die Präparation der entladenen Keramik ist allerdings mit einer Korundbildung verbunden, welche zu einem unvollständigen Umsatz der Reaktion und somit zu einer Dreiphasigkeit der Keramik aus Kupfer-Aluminium-Delafossit, Korund und Cuprit führt. Zur vollständigen Entladung der beladenen Cu-Al-O-Keramik muss eine Entladetemperatur von 1100 °C aufgebracht werden. Allerdings besteht die dadurch erzeugte entladene Keramik, wie bei deren Präparation, aus

Kupfer-Aluminium-Delafossit, Korund und Cuprit. Die Beladung findet maßgeblich durch die Oxidation des Cuprits zu Tenorit statt und bedarf einer Beladetemperatur von 600 °C. Der Delafossit reagiert erst oberhalb von 850 °C unter Sauerstoffaufnahme sehr träge zum Spinell und Tenorit. Somit findet die Sauerstoffseparation in diesem System fast ausschließlich durch die Beteiligung des Tenorits beziehungsweise Cuprits statt, was zur Folge hat, dass lediglich eine nutzbare Sauerstoffspeicherkapazität von circa 3,1 % erreicht wird.

Die gemessenen Reaktionswärmen bei der Ent- beziehungsweise Beladung liegen in dieser Keramik mit 200 ... 270 kJ/mol_{O₂} deutlich über denen der Kupfer-Eisen-Oxidkeramik und die maximalen Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten können bei der Entladung bei 1010 °C mit 14 l/(kg·min) und bei der Beladung bei 860 °C mit 24 l/(kg·min) ermittelt werden. Letzterer hoher Wert ergibt sich allerdings durch die rasante Oxidation des Cuprits zu Tenorit und nicht durch die angestrebte Reaktion des Delafossits zu Spinell und Tenorit. Zudem zeigt das System Cu-Al-O vergleichend zum Cu-Fe-O eine geringere Mehrzyklenstabilität und erscheint somit weniger für eine effiziente Sauerstoffseparation geeignet zu sein.

Im System **Cu-Mn-O** lässt sich die Reaktive Oxidkeramik (CM) im beladenen Zustand aus den Ausgangsstoffen Tenorit und Mangan(III)-oxid in Luft bei 800 °C und der entladene Zustand aus Cuprit und Mangan(III)-oxid in Argon beziehungsweise sauerstofffreier Atmosphäre bei 600 °C präparieren. Der Phasenbestand stellt sich bei der beladenen Keramik als eine Mischung aus Kupfer-Mangan-Spinell und Tenorit und im entladenen Zustand aus Crednerit (CuMnO₂), Hausmannit (Mn₃O₄) und Cuprit dar. Diese Dreiphasigkeit kann als eine Art „Tiefenentladung“ der Kupfer-Mangan-Oxidkeramik angesehen werden, da das Z-Kation – Mangan – zum Teil ebenfalls reduziert wird. Die Entladung der beladenen CM-Keramik läuft bei 900 °C vollständig unter Bildung der genannten Dreiphasenkeramik ab. Zur Beladung wird lediglich eine Temperatur von 450 °C benötigt. Die Sauerstoffspeicherkapazität des Systems Cu-Mn-O kann mit 5,6 % angegeben werden.

Von den drei Hauptsystemen zeigt die Kupfer-Mangan-Oxidkeramik mit 115 ... 150 kJ/mol_{O₂} die geringsten Reaktionswärmen. Die maximalen Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten können während der Entladung bei 960 °C mit 16 l/(kg·min) und der Beladung bei 760 °C mit 17 l/(kg·min) festgestellt werden.

Vergleichend zum Cu-Fe-O lässt das System Cu-Mn-O einen deutlich effizienteren Einsatz zur Sauerstoffseparation erwarten. Diese höhere Effizienz resultiert neben einer guten Mehrzyklenbeständigkeit aus den geringeren Reaktionstemperaturen, einer größeren Sauerstoffspeicherkapazität und den hohen Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten.

Die Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über alle in den drei Hauptsystemen ermittelten Parameter zur Präparation in den beiden Grenzzuständen – beladen und entladen – sowie die Be- und Entladereaktionen.

| Parameter | | Cu-Fe-O | Cu-Al-O | Cu-Mn-O |
|---|-----------|--------------|----------------|-------------|
| $T_{\text{Präp}}$ in °C | beladen | 850 | 950 | 800 |
| | entladen | 800 | 1000 | 550 |
| T_e in °C | | 1000 | 1100 | 900 |
| T_b in °C | | 700 | 600 (... 1000) | 450 |
| Δm in % | Entladung | -5,1 | -6,3 | -5,6 |
| | Beladung | +5,1 | +3,9 | +5,9 |
| $\Delta_R H$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}_{\text{O}_2}^{-1}$ | | 150 ... 170 | 200 ... 270 | 115 ... 150 |
| $\dot{V}_{\text{n, O}_2, \text{spez.}}$ in $\text{l} \cdot (\text{kg} \cdot \text{min})^{-1}$ | Entladung | 18 (1010 °C) | 14 (1010 °C) | 16 (960 °C) |
| | Beladung | 18 (860 °C) | 24 (860 °C) | 17 (760 °C) |

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der gemessenen Parameter zur Präparation sowie Be- und Entladung der Reaktiven Oxidkeramiken der drei Hauptsysteme

Neben den Hauptsystemen können zudem Mischungen aus diesen in Form der Mischsysteme **Cu-Fe-Al-O**, **Cu-Mn-Al-O** und **Cu-Mn-Fe-O** hergestellt werden. Prinzipiell erfüllen alle untersuchten Mischkeramiken CFA, CMA und CMF die Grundvoraussetzungen, sie als mögliche Materialien für die Sauerstoffseparation einzusetzen. Sie können alle über eine einfache Festkörperpräparation hergestellt werden und teilen die gemeinsame Eigenschaft, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, reaktiv zu speichern und ihn unter bestimmten Bedingungen wieder abzugeben. Es ist durch die Variation der Zusammensetzungen der Mischsysteme möglich, gezielte Anwendungsanforderungen zu erfüllen. Seien es beispielsweise die Erhöhung der maximalen Anwendungstemperatur durch Zugabe von CA- zur CF-Keramik, die Unterbindung der Korundausscheidung der CA-Keramik durch CF- oder CM-Zugabe oder die Stabilisierung der Beladung der CM-Keramik in höheren Temperaturbereichen durch CA- oder CF-Zugabe. Letzteres ermöglicht eine Annäherung der praktischen Be- an die Entladetemperatur, was entscheidend für eine effektive Prozessführung in der späteren Anwendung ist.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann festgehalten werden, dass die Keramik CMF 91 die offensichtlich günstigsten Eigenschaften für eine Anwendung im Bereich der Sauerstoffseparation zeigt. Sie verfügt über das am besten zu bewertende Verhältnis zwischen Reaktionstemperaturen, Sauerstoffspeicherkapazität sowie Sauerstoffaustauschgeschwindigkeiten. So kann mit dieser Keramik bei 955 °C eine Sauerstoffabgabegeschwindigkeit von bis zu 20 l/(kg·min) und bei 755 °C eine Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit von 22 l/(kg·min) erreicht werden.

Mit dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass es mithilfe kostengünstiger Ausgangsstoffe und einfacher Präparationsmethoden möglich ist, Materialien in Form Reaktiver Oxidkeramiken für eine effiziente Sauerstoffseparation aus der Luft und anderen sauerstoffhaltigen Gasgemischen herzustellen, welche eine wirtschaftliche Verwertbarkeit in einem breit gefächerten und vielseitigen Anwendungsfeld erwarten lassen.

Ausblickend ist denkbar, die Zusammensetzungen der Reaktiven Oxidkeramiken beispielsweise durch ein Cu-Fe-Al-Mn-O-Mischsystem zu erweitern oder mithilfe einer teilweisen Substitution des Kupfers durch andere einwertige Elemente zu variieren, da hierdurch komplett neue Eigenschaften und Effekte der Keramiken zu erwarten wären.

Weiterhin ist der Blick in Richtung Anlagentechnik für eine Luftzerlegungsanlage auf Basis Reaktiver Oxidkeramiken zu richten. Hierzu läuft aktuell ein durch die Thüringer Aufbaubank finanziertes Industrie-FuE-Projekt mit dem Titel „Entwicklung neuartiger hocheffizienter Luftzerlegungsanlagen auf Basis Reaktiver Oxidkeramiken (ROK-Luftzerlegung)“ (FKZ 2017 FE 0035), welches sich mit der Entwicklung spezieller Reaktormodule für derartige Anlagen befasst. Schwerpunktfragen sind hierin die Suche nach geeigneten Reaktorgeometrien und Trägerstrukturen für die Reaktiven Oxidkeramiken, effizienten Heiz-, Isolations- und Wärmeübertragertechniken sowie die Überführung der Ergebnisse in einen funktionstüchtigen Demonstrator.

Weiterhin konnte erfolgreich ein Patent (DE 10 2017 109 221) angemeldet werden, welches die hier in dieser Arbeit beschriebenen Reaktiven Oxidkeramiken zum Gegenstand hat [107]. Dieses Patent ist erteilt und befindet sich derzeit im PCT-Verfahren zur internationalen Patent-Anmeldung.

Literaturverzeichnis

- [1] Alexander Tasch. „Kupfer-Eisen-Oxidkeramiken als reaktives Sauerstoffspeichermaterial“. Diplomarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, 2012.
- [2] Birgit Awiszus, Jürgen Bast, Holger Dürr und Peter Mayr. „*Grundlagen der Fertigungstechnik – 6. Auflage*“. Carl Hanser Verlag, München, 2016.
- [3] Clemens Backhaus und Hubert Werneke. „Entwicklung und Optimierung von Einspartechnologien für industrielle Wärmeanwendungen durch Einsatz von sauerstoffangereicherter Luft“. *Abschlussbericht Projekt Az.: 22045, Deutschen Bundesstiftung Umwelt*, 2005.
- [4] Clemens Backhaus und Hubert Werneke. „Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Nutzung niederkalorischer Gase (Schwachgase) in Gasmotoren“. *Abschlussbericht Projekt Az.: 20308, Deutschen Bundesstiftung Umwelt*, 2003.
- [5] P. Baskar und A. Senthilkumar. „Effects of oxygen enriched combustion on pollution and performance characteristics of a diesel engine“. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(1):438–443, 2016.
- [6] J. Löser, S. Hellfritsch, S. Weigl, R. Wilhelm und M. Klemm. „OXYFUEL-Technologie: Von der Grundlagenforschung zum Großkraftwerk mit CO₂-Abscheidung. The OXYFUEL Combustion of Lignite - A New Option for Electricity Generation from a Domestic Energy Resource.“. *Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden*, 56(3/4):23–32, 2007.
- [7] Manuel Bailera, Pilar Lisbona, Luis M. Romeo und Sergio Espatolero. „Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69(C):292–312, 2017.
- [8] Gabriele Centi und Siglinda Perathoner. „Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels“. *Catalysis Today*, 148:191–205, 2009.
- [9] Angela Dibenedetto, Antonella Angelini und Paolo Stufano. „Use of carbon dioxide as feedstock for chemicals and fuels: homogeneous and heterogeneous catalysis“. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(3):334–353, 2014.
- [10] B. Metz, O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos und L. A. Meyer (Working Group III). „*IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*“. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp., 2005.

- [11] Europäische Kommission. „Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken (BVT) bei der Glasherstellung“. *Richtlinie über Industrieemissionen 2010/75/EU (Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)*, 2013.
- [12] Francisco Carrasco-Maldonado, Reinhold Spörl, Kristina Fleiger, Volker Hoenig, Jörg Maier und Günter Scheffknecht. „Oxy-fuel combustion technology for cement production - State of the art research and technology development“. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 45:189–199, 2016.
- [13] M. Anheden, U. Burchhardt, H. Ecke, R. Faber, O. Jidinger, R. Giering, H. Kass, S. Lysk, E. Ramström und J. Yan. „Overview of Operational Experience and Results from Test Activities in Vattenfall’s 30 MW_{th} Oxyfuel Pilot Plant in Schwarze Pumpe“. *Energy Procedia*, 4:941–95, 2011.
- [14] Akihiro Komaki, Takahiro Gotou, Terutoshi Uchida, Toshihiko Yamada, Takashi Kiga und Chris Spero. „Operation Experiences of Oxyfuel Power Plant in Callide Oxyfuel Project“. *Energy Procedia*, 63:490–496, 2014.
- [15] Karl-Ulrich Rudolph, Günther Müller-Czygan und Markus Bombeck. „Reinsauerstoffbelüftung auf kleinen Industriekläranlagen - Energieeinsparpotenziale und Kapazitätssteigerungen am Beispiel der Kläranlage der Fa. Emsland Frischgeflügel GmbH“. *Abschlussbericht Projekt Az.: 26353, Deutschen Bundesstiftung Umwelt*, 2012.
- [16] Umweltbundesamt. „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren – Teil I a – Aufbereitungsstoffe, die als Lösungen oder als Gase eingesetzt werden“. *Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 19. Änderung* –, Dezember 2017.
- [17] John Colt und Barnaby Watten. „Applications of pure oxygen in fish culture“. *Aquacultural Engineering*, 7(6):397–441, 1988.
- [18] W. Baumann und B. Herberg-Liedtke. „*Papierchemikalien – Daten und Fakten zum Umweltschutz*“. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [19] Hans J. Fahrenwaldt, Volkmar Schuler und Jürgen Twrdek. „*Praxiswissen Schweißtechnik – Werkstoffe, Prozesse, Fertigung – 5. Auflage*“. Springer Vieweg, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014.
- [20] Klaus Feldmann, Volker Schöppner und Günter Spur. „*Handbuch Fügen, Handhaben, Montieren*“. Carl Hanser Verlag, München, 2013.
- [21] Christian Hopmann und Walter Michaeli. „*Einführung in die Kunststoffverarbeitung – 8. Auflage*“. Carl Hanser Verlag, München, 2017.
- [22] Soo-Jin Park und Gun-Young Heo. „*Carbon Fibers*“. Springer Netherlands, Dordrecht, 2015.

-
- [23] R. Taylor, S.B. Venkata Siva und P.S. Rama Sreekanth. „5.14 Carbon Matrix Composites“. In Peter W.R. Beaumont und Carl H. Zweben, editors, *Comprehensive Composite Materials {II}*, pages 339–378. Elsevier, Oxford, 2018.
- [24] Arnold Frederik Holleman, Egon Wiberg und Nils Wiberg. „*Lehrbuch der anorganischen Chemie – 102. Auflage*“. Berlin: De Gruyter, 2007.
- [25] Bundesverband technischer Brandschutz e.V. (bvfa) Angela Krause. „Feuerlöschanlagen“. *BRANDSCHUTZSPEZIAL*, 2010.
- [26] Bundesverband technischer Brandschutz e.V. (bvfa) Angela Krause. „Der Brandgefahr keine Chance geben“. *BRANDSCHUTZKOMPAKT*, Nr. 50, Juli 2013.
- [27] Andreas Rickauer. „Der neue DGUV-Grundsatz 28 'Arbeiten in sauerstoffreduzierter Atmosphäre'“. *Arbeitsmedizin / Sozialmedizin / Umweltmedizin – Zeitschrift für medizinische Prävention*, 47(6):378–381, 2012.
- [28] Cord-Christian Rossow, Klaus Wolf und Peter Horst. „*Handbuch der Luftfahrzeugtechnik*“. Carl Hanser Verlag, München, 2014.
- [29] A.R. Smith und J. Klosek. „A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes“. *Fuel Processing Technology*, 70:115–134, 2001.
- [30] Helmuth Hausen und Hermann Linde. „*Tieftemperaturtechnik – Erzeugung sehr tiefer Temperaturen, Gasverflüssigung und Zerlegung von Gasgemischen – 2. Auflage*“. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [31] D.M. Ruthven und S. Farooq. „Air separation by pressure swing adsorption“. *Gas Separation & Purification*, 4(3):141–148, 1990.
- [32] Klaus Ohlrogge und Katrin Ebert. „*Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*“. Wiley-VCH, 2006.
- [33] T. Melin und R. Rautenbach. „*Membranverfahren : Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*“. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [34] Ahmad Fauzi Ismail, Kailash Khulbe und Takeshi Matsuura. „*Gas Separation Membranes – Polymeric and Inorganic*“. Springer International Publishing, 2015.
- [35] Ralf Kriegel. „Einsatz keramischer BSCF-Membranen in einem transportablen Sauerstoff-Erzeuger“. *DKG-Handbuch Technische Keramische Werkstoffe, Kapitel 8.10.1.1*, 119. Erg.-Lieferung:1–45, November 2010.
- [36] Ralf Kriegel. „Membrantrennverfahren und Membrananlage zur energieeffizienten Erzeugung von Sauerstoff“. *Patent*, DE 10 2013 107 610 A1, 2013.
- [37] Y. Teraoka, H. Zhang, S. Furukawa und N. Yamazoe. „Oxygen permeation through perovskite-type oxides“. *Chemistry Letters*, 14(11):1743–1746, 1985.

- [38] H. J. M. Bouwmeester und A. J. Burggraaf. „Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation“. In A. J. Burggraaf und L. Cot, editors, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, volume 4 of *Membrane Science and Technology*, pages 435 – 528. Elsevier, 1996.
- [39] J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenbergh, S. Liu, Y. S. Lin und J. C. Diniz da Costa. „Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation“. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2):13 – 41, 2008.
- [40] Zongping Shao, Weishen Yang, You Cong, Hui Dong, Jianhua Tong und Guoxing Xiong. „Investigation of the permeation behavior and stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen membrane“. *Journal of Membrane Science*, 172(1–2):177 – 188, 2000.
- [41] Kirsten Foy und Jim McGovern. „Comparison of Ion Transport Membranes“. *Proc. Fourth Annual Conference on Carbon Sequestration, Alexandria, VA, USA*, 2005.
- [42] Paul N. Dyer, Robin E. Richards, Steven L. Russek und Dale M. Taylor. „Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production“. *Solid State Ionics*, 134(1–2):21 – 33, 2000.
- [43] C.F. Miller, J.M. Abrardo, Michael Carolan, J. Chen, E. Minford, W.E. Waldron und J.M. Repasky. „ITM ceramic membrane technology to product synthesis gas“. 16: 301–308, 2008.
- [44] Alicja Klimkowicz, Konrad Świerczek, Akito Takasaki und Bogdan Dabrowski. „Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides“. *Solid State Ionics*, 257:23 – 28, 2014.
- [45] J. Vieten, B. Bulfin, F. Call, M. Lange, M. Schmucker, A. Francke, M. Roeb und C. Sattler. „Perovskite oxides for application in thermochemical air separation and oxygen storage“. *J. Mater. Chem. A*, 4:13652–13659, 2016.
- [46] Tomoya Fujimine, Yoshifumi Nakashima, Jun Izumi, Norio Miura, Tadashi Taniuchi und Manabu Kuroki. „Gas separation device“. *Patent*, EP 2 853 306 A1, 2013.
- [47] Ward C. Stevens, Delwyn Cummings und Philip Chen. „High temperature pressure swing adsorption system for separation of oxygen-containing gas mixtures“. *Patent*, US 6361584 (B1), 1999.
- [48] Divyanshu Acharya, Krish R. Krishnamurthy, Michael Leison, Scott MacAdam, Vijay Sethi, Marie Anheden, Kristin Jordal und Jinying Yan. „Development of a high temperature oxygen generation process and its application to oxycombustion power plants with carbon dioxide capture“. *22nd Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA*, 2005.
- [49] Manuel Heidenreich. „Untersuchungen zur Sauerstoffbereitstellung mit Perowskit-Keramik-Schüttungen in einem Festbett-Reaktor“. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2017.

- [50] A. Waindich, A. Möbius und M. Müller. „Corrosion of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen separating membranes under Oxycoal conditions“. *Journal of Membrane Science*, 337(1):182–187, 2009.
- [51] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers und W.A. Meulenbergh. „Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes“. *Journal of Membrane Science*, 377(1):198–205, 2011.
- [52] Chan Young Park und Allan J. Jacobson. „Thermal and chemical expansion properties of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{3-x}$ “. *Solid State Ionics*, 176(35):2671 – 2676, 2005.
- [53] Matthias Schulz. „Charakterisierung und Modellierung des Material- und Bauteilverhaltens keramischer Membranen für die Sauerstoffbereitstellung des Systems $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ unter Einbeziehung von Gas-Festkörper-Wechselwirkung“. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2011.
- [54] Mohammad M. Hossain und Hugo I. de Lasa. „Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations - a review“. *Chemical Engineering Science*, 63(18):4433–4451, 2008.
- [55] Tobias Mattisson, Anders Lyngfelt und Henrik Leion. „Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels“. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3:11 – 19, 2009.
- [56] Magnus Rydén, Henrik Leion, Tobias Mattisson und Anders Lyngfelt. „Combined oxides as oxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling“. *Applied Energy*, 113:1924 – 1932, 2014.
- [57] Anita Skulimowska, Luca Di Felice, Natalia Kamińska-Pietrzak, Agnieszka Celińska, Mariola Plawecka, Jarosław Hercog, Mariusz Krauz und Asunción Aranda. „Chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) and chemical looping combustion (CLC) using copper-enriched oxygen carriers supported on fly ash“. *Fuel Processing Technology*, 168 (Supplement C):123–130, 2017.
- [58] Michael Matzen, Jessica Pinkerton, Xiaomeng Wang und Yaşar Demirel. „Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: A review“. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 65(Supplement C):1–14, 2017.
- [59] Sumio Kato, Ryu Fujimaki, Masataka Ogasawara, Takashi Wakabayashi, Yuunosuke Nakahara und Shinichi Nakata. „Oxygen storage capacity of CuMO_2 ($M = \text{Al, Fe, Mn, Ga}$) with a delafossite-type structure“. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1–2):183 – 188, 2009.
- [60] K. T. Jacob und C. B. Alock. „Thermodynamics of CuAlO_2 and CuAl_2O_4 and Phase Equilibria in the System $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ “. *Journal of the American Ceramic Society*, 58(5-6):192–195, 1975.

- [61] Yuh Kumekawa, Motohiro Hirai, Yuhki Kobayashi, Satoshi Endoh, Eri Oikawa und Takuya Hashimoto. „Evaluation of thermodynamic and kinetic stability of CuAlO_2 and CuGaO_2 “. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99(1):57–63, 2010.
- [62] Maria Poienar, Vincent Hardy, Bohdan Kundys, Kiran Singh, Antoine Maignan, Françoise Damay und Christine Martin. „Revisiting the properties of delafossite CuCrO_2 : A single crystal study“. *Journal of Solid State Chemistry*, 185:56–61, 2012.
- [63] W. A. Dollase und H. St. C. O'Neill. „The Spinel CuCr_2O_4 and CuRh_2O_4 “. *Acta Crystallographica Section C*, 53(6):657–659, 1997.
- [64] M. Trari, J. Töpfer, P. Dordor, J. C. Grenier, M. Pouchard und J. P. Doumerc. „Preparation and physical properties of the solid solutions $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$)“. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(9):2751 – 2758, 2005.
- [65] G. Rienäcker und K. Werner. „Über Untersuchungen im System Kupfer/Mangan/Sauerstoff“. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 327 (5-6):275–280, 1964.
- [66] Abdul-Majeed Azad, Ali Hedayati, Magnus Rydén, Henrik Leion und Tobias Mattisson. „Examining the Cu–Mn–O Spinel System as an Oxygen Carrier in Chemical Looping Combustion“. *Energy Technology*, 1(1):59–69, 2013.
- [67] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas und J. Yang. „Characterization of delafossite-type CuCoO_2 prepared by ion exchange“. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2):336–338, 2010.
- [68] M. Shimada, F. Kanamaru, M. Koizumi und N. Yamamoto. „Preparation of a new Cu-substituted cobaltite spinel : CuCo_2O_4 “. *Materials Research Bulletin*, 10(7):733–736, 1975.
- [69] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani und M. Kato. „A new delafossite-type compound CuYO_2 : I. Synthesis and characterization“. *Journal of Solid State Chemistry*, 49(2): 232–236, 1983.
- [70] G.K. Moiseev, S.I. Zaitseva, N.I. Ilynych, N.A. Vatolin und J. Šesták. „Thermodynamic stability of 34 compounds of the system Y–Ba–Cu–O“. *Thermochimica Acta*, 217:309–316, 1993.
- [71] A. Rouco, X. Obradors, M. Tovar, F. Pérez, D. Chateigner und P. Bordet. „Magnetic phase diagram of Y_2CuO_4 : Weak ferromagnetism and metamagnetic transition“. *Physical review. B, Condensed matter*, 50(14):9924–9936, 1994.
- [72] K.T. Jacob, T.H. Okabe, T. Uda und Y. Waseda. „System Cu–Rh–O: Phase diagram and thermodynamic properties of ternary oxides CuRhO_2 and CuRh_2O_4 “. 22:741–749, 1999.
- [73] Sangmoon Park und Douglas Keszler. „Synthesis of $3\text{R-CuMO}_{2+\delta}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$)“. 173:355–358, 2003.

- [74] M. Shimode, M. Sasaki und K. Mukaida. „Synthesis of the Delafossite-Type CuLnO_2 “. *Journal of Solid State Chemistry*, 151(1):16–20, 2000.
- [75] Sh. Ebrahim, I. Morsi, M. Soliman, M. Elsharkawi und A. Elzaem. „Preparation and characterization of chalcopyrite compound for thin film solar cells“. *Alexandria Engineering Journal*, 50(1):35–42, 2011.
- [76] Sumio Kato, Hidenori Sato, Masataka Ogasawara, Takashi Wakabayashi, Yuunosuke Nakahara und Shinichi Nakata. „Oxygen storage capacity of delafossite-type CuLnO_2 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) and their stability under oxidative/reductive atmosphere“. *Solid State Sciences*, 14(1):177 – 181, 2012.
- [77] K.T. Jacob und K.P. Jayadevan. „Phase relations in the system Cu-La-O and thermodynamic properties of CuLaO_2 and CuLa_2O_4 “. 37:1611–1620, 2002.
- [78] B. Bellal, S. Saadi, N. Koriche, A. Bouguelia und M. Trari. „Physical properties of the delafossite LaCuO_2 “. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(7):1132–1136, 2009.
- [79] J.M. Longo und P.M. Raccach. „The Structure of La_2CuO_4 “. 6:526–531, 1973.
- [80] Pierre Villars, Karin Cenzual und Roman Gladyshevskii. „*Handbook of Inorganic Substances*“. Berlin, Boston: De Gruyter, 2017.
- [81] Wenting Hu, Felix Donat, S. A. Scott und J. S. Dennis. „The interaction between CuO and Al_2O_3 and the reactivity of copper aluminates below 1000°C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production“. *RSC Adv.*, 6: 113016–113024, 2016.
- [82] S. Schaefer, G. Hundley, F. Block, R. McCune und R. Mrazek. „Phase equilibria and X-ray diffraction investigation of the system Cu-Fe-O “. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1:2557–2563, 1970.
- [83] Guido Torsten Schimanke. „Zur kinetischen Stabilität von nanokristallinem Maghemit“. Dissertation, TU Darmstadt, 2001.
- [84] E. Mugnier, A. Barnabé und P. Tailhades. „Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2+\delta}$ delafossite powders“. *Solid State Ionics*, 177(5–6):607 – 612, 2006.
- [85] J.P. Neumann, T. Zhong und Y.A. Chang. „The Cu-O (Copper-Oxygen) system“. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5(2):136–140, 1984.
- [86] M. Hänchen, A. Stiel, Z. R. Jovanovic und A. Steinfeld. „Thermally Driven Copper Oxide Redox Cycle for the Separation of Oxygen from Gases“. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(20):7013–7021, 2012.
- [87] Xiao-Xia Tang, A. Manthiram und J. B. Goodenough. „Copper ferrite revisited“. *Journal of Solid State Chemistry*, 79(2):250 – 262, 1989.

- [88] Bertold Reuter und Xenia Schröder. „Beitrag zur Kenntnis des Systems $\text{Cu}_2\text{O-CuO}$ “. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 277(3-4):146–155, 1954.
- [89] Karl Hauffe und Per Kofstad. „Über den Mechanismus der Oxydation von Cu_2O bei hohen Temperaturen“. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(5):399–404, 1955.
- [90] Anthony Petric und Hang Ling. „Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures“. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(5): 1515–1520, 2007.
- [91] Ching-Yao Hu, Kaimin Shih und James O. Leckie. „Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge“. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1):399–404, 2010.
- [92] S. Cava, S. M. Tebcherani, I. A. Souza, S. A. Pianaro, C. A. Paskocimas, E. Longo und J. A. Varela. „Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method“. *Materials Chemistry and Physics*, 103(2–3): 394 – 399, 2007.
- [93] Altaf H. Carim, Gregory S. Rohrer, Neal R. Dando, Shih-Ying Tzeng, Cathy L. Rohrer, und Anthony J. Perrotta. „Conversion of Diaspore to Corundum: A New α -Alumina Transformation Sequence“. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10):2677–2680, 1997.
- [94] I. N. Dubrovina, V. F. Balakirev und A. V. Antonov. „Cation Distribution in the $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{CuM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Cr}, \text{Al}$) Spinel“. *Inorganic Materials*, 37(1): 76–81, 2001.
- [95] Ping Wei, Mario Bieringer, Lachlan M. D. Cranswick und Anthony Petric. „In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu–Mn oxide phases“. *Journal of Materials Science*, 45(4):1056–1064, 2010.
- [96] Norbert G. Schmahl und Franz Müller. „Gleichgewichtsstudien an ternären Oxidsystemen des Kupfers“. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 332:12–24, 1964.
- [97] Jörg Töpfer, Mohamed Trari und Jean-Pierre Doumerc. „Preparation and physical properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) delafossites“. *Solid State Sciences*, 9(3–4): 236–239, 2007.
- [98] R. D. Shannon. „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides“. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1976.
- [99] E. V. Zinovik und M. A. Zinovik. „Structure and Properties of Ferrites Based on CuFe_2O_4 “. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 44(9):481–488, 2005.

-
- [100] Ralf Kriegel, Robert Kircheisen, Markku Lampinen und Ville Ristimäki. „Anordnung und Verfahren zur Durchführung einer intensivierten Verbrennung“. *Patent*, WO002015096833A1, 2014.
- [101] Christian Kaps und Ralf Kriegel. „Perovskite Ceramics for Oxygen Separation in High Temperature Technique“. *cfi – Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 85 (13):29–34, 2008.
- [102] Ivan M. Uzunov und Dimitar G. Klissurski. „A thermogravimetric study of the decomposition of basic copper carbonate“. *Thermochimica Acta*, 81(0):353 – 357, 1984.
- [103] Ranjani V. Siriwardane, James A. Poston Jr, Edward P. Fisher, Ming-Shing Shen und Angela L. Miltz. „Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel, and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study“. *Applied Surface Science*, 152 (3–4):219 – 236, 1999.
- [104] Hiroaki Tagawa. „Thermal decomposition temperatures of metal sulfates“. *Thermochimica Acta*, 80(1):23 – 33, 1984.
- [105] P. K. Gallagher und S. St. J. Warne. „Thermomagnetometry and thermal decomposition of siderite“. *Thermochimica Acta*, 43(3):253 – 267, 1981.
- [106] Raymond P. Westerdahl und Patricia J. Leader. „Thermal decomposition of manganese carbonate“. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 5(3):199 – 201, 1969.
- [107] Alexander Tasch. „Material zum Speichern und Freisetzen von Sauerstoff und Verwendung des Materials“. *Patent*, DE102017109221, 2017.

Anhang

A.1 Messtechnik

Thermoanalyse

Setaram setsys 16/18

| | |
|-------------------|--|
| Hersteller: | SETARAM, Caluire Cedex, Frankreich |
| Baujahr: | 1997 |
| Spezifikationen: | <ul style="list-style-type: none">- DTA, TGA, simult. TG-DTA, TMA/Dilatometrie von -150 ... 1750 °C- DSC, simultane TG-DSC von -50 ... 1600 °C- Kopplung mit Gasanalyse- Tiegelmaterial: Platin- Probenmenge: ca. 40 mg |
| Atmosphären: | <ul style="list-style-type: none">- getrocknete Laborluft- Sauerstoff (99,998 Vol.-%)- Argon (99,999 Vol.-%)- Kohlenstoffdioxid (99,95 Vol.-%)- Mischungen aus den genannten Gasen- Vakuum (Totaldruck: ca. 1 mbar) |
| Auswertesoftware: | SETSOFT 2000 (Version 1.7, SETARAM) |

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometer Seifert XRD 3003 TT MZ VI mit Szintillationszählrohr und 12-fach Drehwechsler

| | |
|------------------|--|
| Hersteller: | GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG (ehem. Rich. Seifert & CO. GmbH & Co. KG Röntgenwerk, Ahrensburg) |
| Baujahr: | 2000 |
| Röntgenquelle: | <ul style="list-style-type: none">- $\text{CuK}\alpha$- Strahlenaustrittsfenster Beryllium- max. Output: 2,2 kW; 0 ... 60 kV; 0 ... 50 mA |
| Spezifikationen: | <ul style="list-style-type: none">- Untersuchung von trockenen Pulvern und Feststoffen mit Beugungsanordnung nach BRAGG-BRENTANO- Dünnschichtzusatz (GID) zur Untersuchung dünner Schichten, Phasenanalyse dünner Oberflächenschichten durch Begrenzung der Eindringtiefe mittels streifendem Einfall (Parallelstrahlgeometrie) |

- drehbarer Proben­tisch für die Aufnahme von bis zu 12 Proben
 - Szintillationszählrohr
 - Sekundärmonochromator zur Unterdrückung von Röntgenfluoreszenz und Untergrundrauschen
 - Mindestmasse an Pulverprobe ca. 1,0 g
- Auswertesoftware: ANALYSE (qualitativ, RayfleX, Version 2.503, GE Inspection Technologies GmbH)

Röntgendiffraktometer Seifert XRD 3003 TT mit OED, Eulerwiege, x-y-Tisch

- Hersteller: GE Inspection Technologies Ahrensburg GmbH & Co. KG (ehem. Rich. Seifert & CO. GmbH & Co. KG Röntgenwerk, Ahrensburg)
- Baujahr: 2000
- Röntgenquelle: - $\text{Cu}_{K\alpha}$
- Strahlenaustrittsfenster Beryllium
- max. Output: 2,2 kW; 0 ... 60 kV; 0 ... 50 mA
- Spezifikationen: - Untersuchungen mit Beugungsanordnung nach BRAGG-BRENTANO an Pulvern und monolithischen Proben
- Glasfaseroptik (Kapillare, sog. Fox-Optik) zur Intensitätserhöhung mit Punktfokussierung für die Untersuchung von Einschlüssen im Millimeterbereich
- Eulerwiege und x-y-Proben­tisch zur Vermessung von Einkristallen und Proben mit ausgeprägten Kristallisationsvorzugsorientierungen, Texturen oder Eigenspannungen
- ortsempfindlicher Detektor
- Mindestmasse an Pulverprobe ca. 0,2 g
- Auswertesoftware: ANALYSE (qualitativ, RayfleX, Version 2.503, GE Inspection Technologies GmbH)

Rasterelektronenmikroskopie

Atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop XL30 ESEM-FEG

- Hersteller: Philips/FEI
- Spezifikationen: - Vergrößerung x12 ... x500.000
- Beschleunigungsspannung 0,2 ... 30 kV
- angeschlossenes energiedispersives Röntgenspektrometer der Firma EDAX

Hitachi Tabletop Microscope TM3000

- Hersteller: Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan
- Spezifikationen: - Vergrößerung x15 ... x30.000
- Beschleunigungsspannung 5 bzw. 15 kV
- angeschlossenes EDX-System *Quantax70* der Firma BRUKER

A.2 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

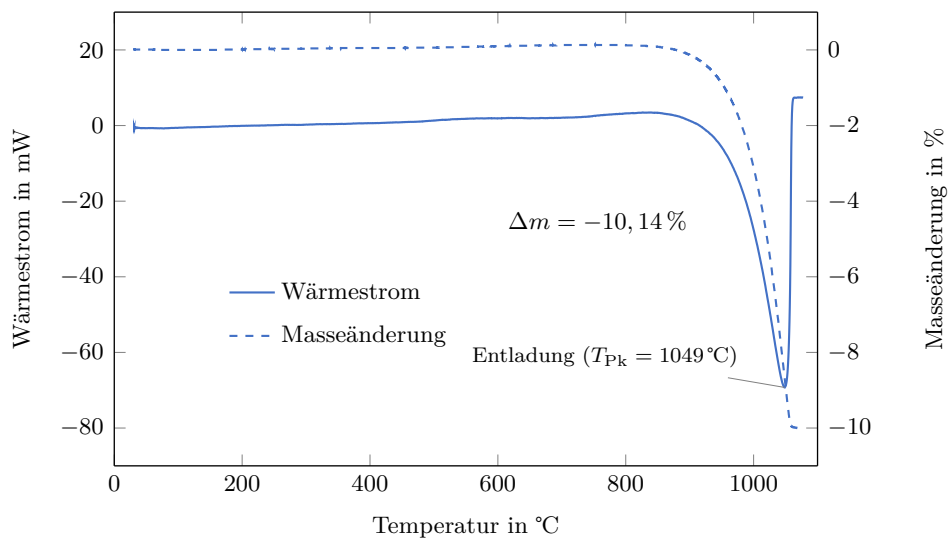
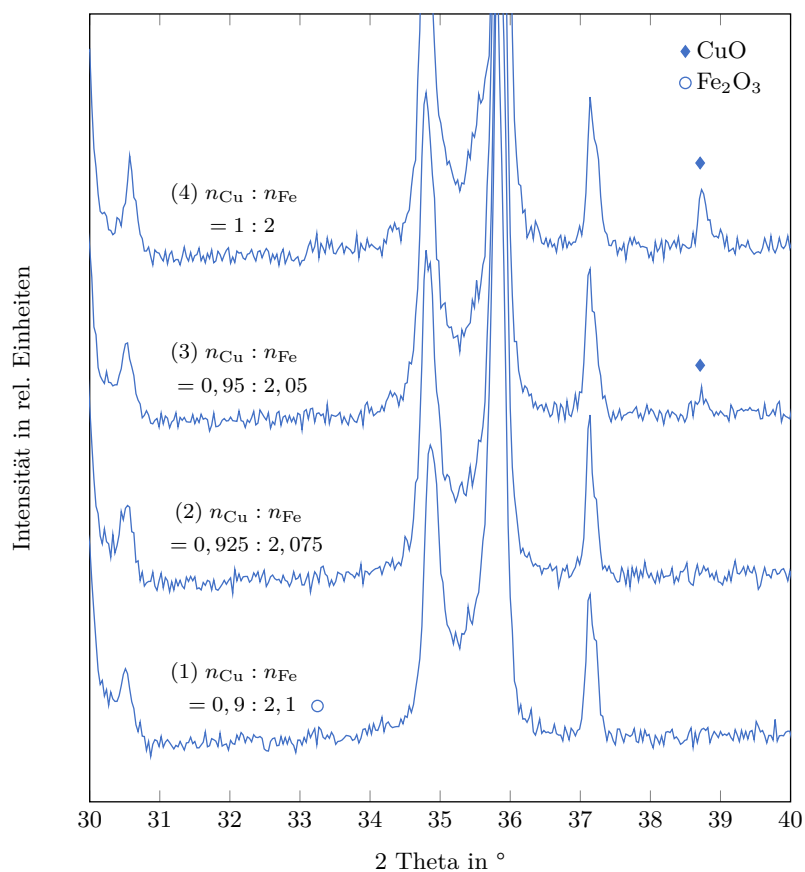


Abbildung A.1: Simultane Thermoanalyse des Tenorits (Analysegas: Argon)

Abbildung A.2: Pulver-XRD zur Bestimmung der Stöchiometrie des reinen Kupfer-Eisen-Spinells (Ausgangsstoffe: Tenorit und Hämatit im Verhältnis $n_{Cu} : n_{Fe} = s.$ Abbildung)

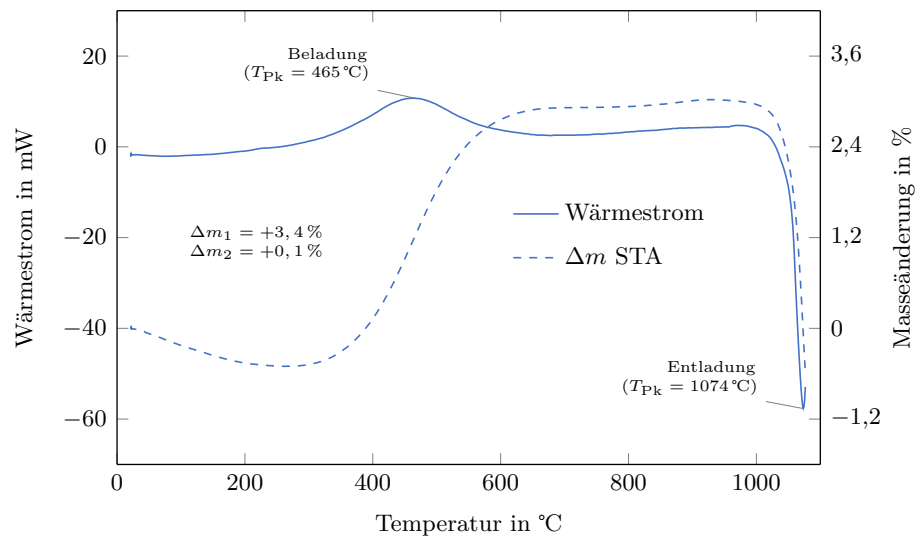


Abbildung A.3: Simultane Thermoanalyse zur Beladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Ausgangsstoff: bei 1000°C entladene Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik aus Abb. 6.6 S. 60, Analysegas: Luft) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

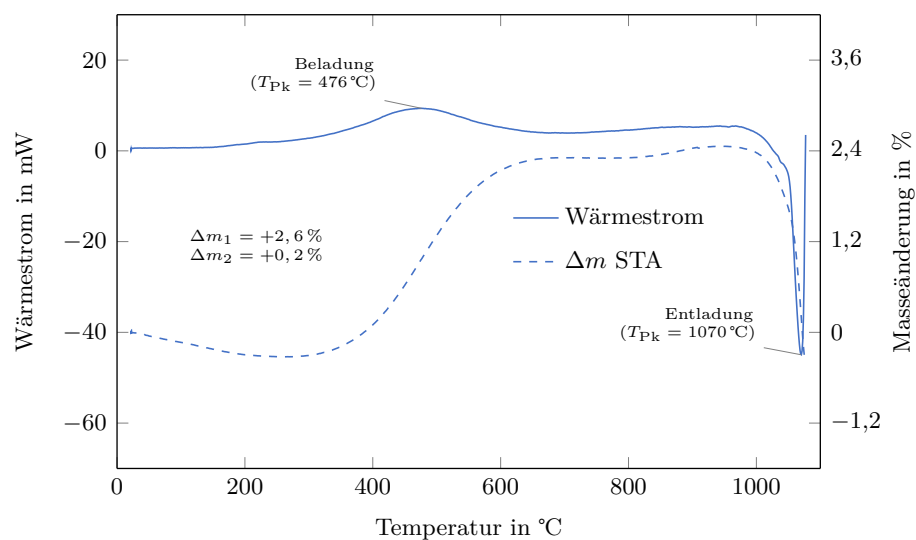


Abbildung A.4: Simultane Thermoanalyse zur Beladung der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Al-O (Ausgangsstoff: bei 1100°C entladene Kupfer-Aluminium-Oxidkeramik aus Abb. 6.6 S. 60, Analysegas: Luft) sowie ermittelte Masseänderungen nach schrittweisem Ofenbrand

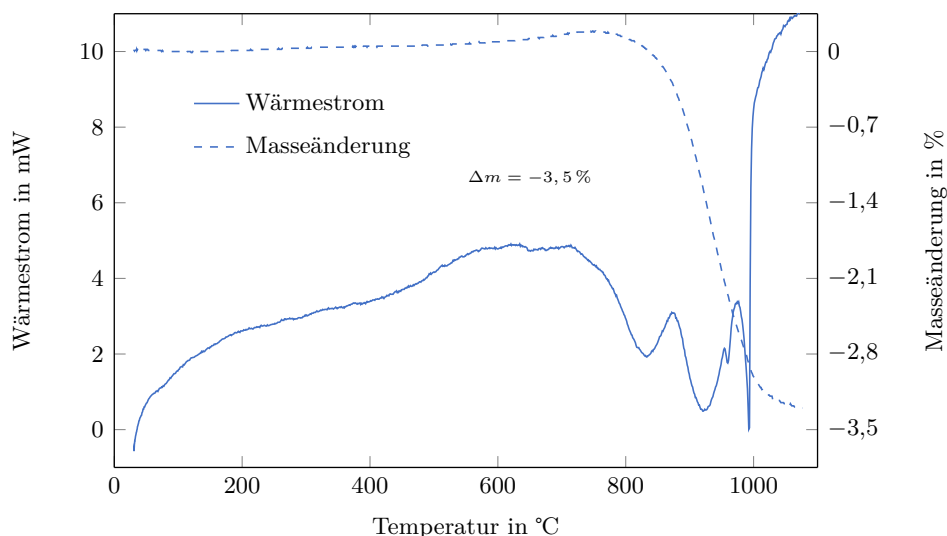


Abbildung A.5: Simultane Thermoanalyse der Mischung $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{CuO}$ (Analysegas: Argon)

| Keramik | Mischung |
|---------|--|
| CFA 91 | 2 CuO + 0,9 Fe_2O_3 + 0,1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CFA 82 | 2 CuO + 0,8 Fe_2O_3 + 0,2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CFA 64 | 2 CuO + 0,6 Fe_2O_3 + 0,4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CFA 46 | 2 CuO + 0,4 Fe_2O_3 + 0,6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CFA 28 | 2 CuO + 0,2 Fe_2O_3 + 0,8 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |

Tabelle A.6: Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Präparation der Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Fe-Al-O (vgl. Abb. 7.1, S. 71)

| Keramik | Mischung |
|---------|--|
| CMA 91 | 2 CuO + 0,9 Mn_2O_3 + 0,1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CMA 82 | 2 CuO + 0,8 Mn_2O_3 + 0,2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CMA 64 | 2 CuO + 0,6 Mn_2O_3 + 0,4 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CMA 46 | 2 CuO + 0,4 Mn_2O_3 + 0,6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| CMA 28 | 2 CuO + 0,2 Mn_2O_3 + 0,8 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |

Tabelle A.7: Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Präparation der Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Al-O (vgl. Abb. 7.1, S. 71)

| Keramik | Mischung |
|---------|---|
| CMF 91 | 2 CuO + 0,9 Mn_2O_3 + 0,1 Fe_2O_3 |
| CMF 82 | 2 CuO + 0,8 Mn_2O_3 + 0,2 Fe_2O_3 |
| CMF 64 | 2 CuO + 0,6 Mn_2O_3 + 0,4 Fe_2O_3 |
| CMF 46 | 2 CuO + 0,4 Mn_2O_3 + 0,6 Fe_2O_3 |
| CMF 28 | 2 CuO + 0,2 Mn_2O_3 + 0,8 Fe_2O_3 |

Tabelle A.8: Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe zur Präparation der Reaktiven Oxidkeramiken im Mischsystem Cu-Mn-Fe-O (vgl. Abb. 7.1, S. 71)

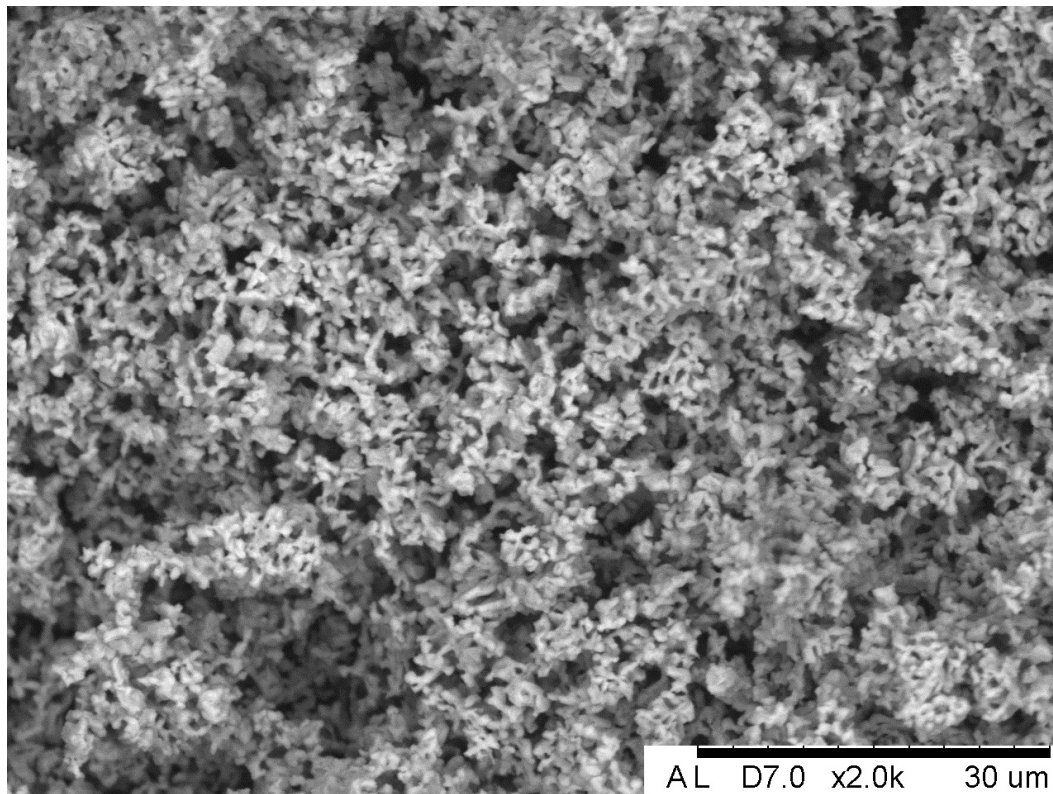


Abbildung A.6: Feinporiges Gefüge der Reaktiven Oxidkeramik im System Cu-Fe-O nach 12 Zyklen der Ent- und Beladung in Simultaner Thermoanalyse gemäß Abbildung 8.9 auf Seite 92 (rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, Vergrößerung: x2000)

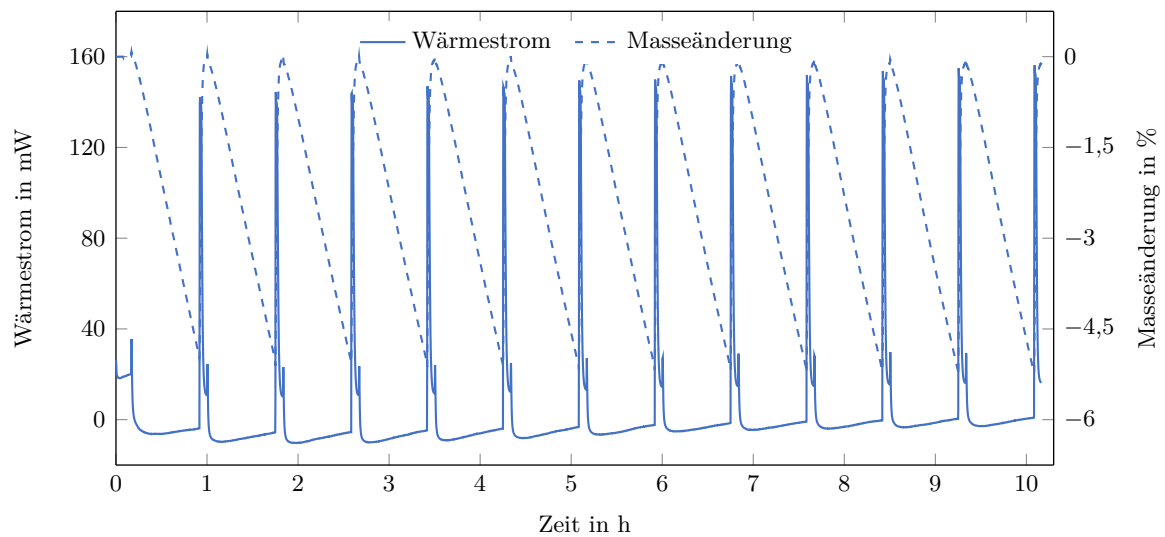


Abbildung A.7: Simultane Thermoanalyse zur Untersuchung der Zyklenstabilität im Redoxsystem $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (Entladung: 45 min Argon, Beladung: 5 min Luft; Prüftemperatur: 900 °C konst.)